Entwicklung von Methoden für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Christian Hoffmann
geboren in Frankfurt am Main

Bochum 2002

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Schüth für die Bereitstellung des spannenden Themas. Ich möchte mich besonders für die vielen motivierenden Diskussionen und Anregungen sowie für die Überlassung und selbständige Bearbeitung des Themenbereichs bedanken.

Herrn K. Müller und seinem Werkstatteam der Universität Frankfurt danke ich für die Konstruktion des ersten 16fachen Parallelreaktors. Mein großer Dank gilt auch Herrn H.-W. Schmidt und seinem Team der Feinmechanischen Werkstatt I des Max-Planck-Institutes in Mülheim für die konstruktiven Vorschläge und Ausführungen im Anlagenbau und die sehr lehrreichen Stunden und Einführungen in die Geheimnisse des Reaktorbaus und der freundlichen Aufnahme in der Werkstatt.

Frau Ruthe, Herrn Kohler und Herrn Häusig danke ich für die zahlreichen gaschromatographischen Analysen.

Herrn Dr. W. Schmidt und meiner Mutter danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meinen Eltern danke ich besonders für ihre Unterstützung und Geduld.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Kollegen aus Frankfurt und Mülheim für die Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre sowie für einige unvergeßliche Stunden in Frankfurt und Mülheim bedanken:

Dr. Patrik Ågren, Pablo Arnal, Holger Althues, José Bellosta von Colbe Dr. Juliette Blanchard, Dr. Caro Borgmann, Dr. Armin Brenner, Dr. Werner Brijoux, Oliver Busch, Dr. Patrick Bussian Dr. Gerald Chaplais, Dr. Stephan Disser, Dr. Wenting Dong, Dr. Nathalie Dufau, Dr. David Farrusseng, Yasemin Ilhan, Dr. Guido Ihlein, Dr. Mike Janicke, Thorsten Johann, Dr. Ulla Junges, Dr. Stefan Kaskel, Harry Kestenbaum, Christoph Kiener, Catharina Klanner, Freddy Kleitz, Thomas Kruppa, Armin Lange de Oliveira, Justus Loerke, Dr. Yachun Mao, Dr. F. Marlow, Mamatha Mayanna, Inga Ritzkopf, Dr. Jürgen Sauer, Dr. Stefan Schacht, Klaus Schlichte, Dr. Wolfgang Schmidt, Beate Scholz, Dr. Stephan Schunk, Manfred Schwickardi, Dr. Dan Shantz, Dr. Wolfram Stichert, Dr. Meike Thieme, Dr. A. Taguchi, Dr. Stuart Thomson, Dr. Yanquin Wang, Helga Wasilewski, Dr. Claudia Weidenthaler, Özlem Weiß, Dr. Annette Wingen, Dr. Anke Wolf und Ulrich Wüstefeld.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG 1

2 STAND DER FORSCHUNG 3

2.1 "HIGH-THROUGHPUT-TECHNIKEN" 3
2.2 KOHLENMONOXID-OXIDATION 12
2.3 METHAN-OXIDATION 14
2.4 CROTONALDEHYD-HYDRIERUNG 17
2.5 LITERATUR 19

3 UNTERSUCHUNGSMETHODEN 26

3.1 RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE, XRD 26
3.2 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE, RFA 26
3.3 STICKSTOFFSORPTION 26
3.4 KATALYTISCHE KOHLENMONOXID-OXIDATION IM EINZELROHRREAKTOR 27
3.5 KATALYTISCHE METHAN-OXIDATION IM EINZELROHRREAKTOR 29
3.6 GASCHROMATOGRAPHIE FÜR CROTONALDEHYD-HYDRIERUNG 30
3.7 LITERATUR 31

4 KATALYSATORPRÄPARATION 32

4.1 DISPENSER-SYSTEM 32
4.2 TRÄNKIMPRÄGNIERUNG 36
4.2.1 VERWENDETE TRÄGERMATERIALIEN 37
4.2.2 MEßLÖFFEL 37
4.2.3 PRÄPARATIONSPLATTEN 38
4.3 FÄLLUNGEN 39
4.3.1 AUFFÄLLUNGEN 39
4.3.2 COFÄLLUNGEN 40
4.4 REPRODUZIERBARKEIT DER AUTOMATISIERTEN SYNTHESEN 40
4.4.1 REPRODUZIERBARKEIT DER SYNTHESE MITTELS TRÄNKIMPRÄGNIERUNG 41
4.2.2 VERGLEICH VON KONVENTIONELLER UND AUTOMATISIERTER SYNTHESE FÜR DIE CO- UND AUFÄLLUNG VON GOLDKATALYSATOREN 42
4.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER KATALYSATORPRÄPARATION 43
4.6 LITERATUR 44

5 ENTWICKLUNG DER PARALLELREAKTOREN 45

5.1 GASPHASEN-REAKTIONEN 45

5.1.1 KOHLENMONOXID-OXIDATION 46
5.1.1.1 BESCHREIBUNG DES APPARATIVEN AUFBAUS 46
5.1.1.2 PROBENHALTERUNG UND EINSETZPLATTE 48
5.1.1.3 LEERAKTIVITÄT 51
5.1.1.4 TEMPERATURVERTEILUNG IM TESTREAKTOR 51
5.1.1.5 STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEITEN 52
5.1.1.6 UNABHÄNGIGKEIT DES UMSATZES VON DER KATALYSATORAUFNAHME 55
5.1.1.7 REPRODUZIERBARKEIT 56
5.1.1.8 KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR CO-OXIDATION 58
5.1.1.9 VERGLEICH DER KATALYTISCHEN ERGEBNISSE AUS DEM PARALLEL-REAKTOR MIT EINEM KONVENTIONELLEN LABORREAKTOR 59
5.1.1.10 ZUSAMMENFASSUNG 60

5.1.2 WEITERE PARALLELREAKTOREN FÜR VERSCHIEDENE REAKTIONEN 61
5.1.2.1 BESCHREIBUNG DER VERBESSERTEN 16FACH PARALLELREAKTOREN 61
5.1.2.2 ÄNDERUNGEN IN DEN DIMENSIONEN 62
5.1.2.3 ÄNDERUNGEN AN DER PROBENHALTERUNG UND DEN KATALYSATORPATRONEN 63

5.1.3 METHAN-OXIDATION 65
5.1.3.1 BESCHREIBUNG DES APPARATIVEN AUFBAUS 65
5.1.3.2 MULTIPORTVENTIL 75
5.1.3.3 ANALYSENSYSTEM - GASCHROMATOGRAPHIE 80
5.1.3.4 LEERAKTIVITÄT 83
5.1.3.5 TEMPERATURVERTEILUNG IM TESTREAKTOR 85
5.1.3.6 STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEITEN 95
5.1.3.7 UNABHÄNGIGKEIT DES UMSATZES VON DER KATALYSATORAUFNAHME 99
5.1.3.8 REPRODUZIERBARKEIT 102
5.1.3.9 BEEINFLUSSUNG DES KATALYTISCHEN UMSATZES DURCH BENACHBARTE KATALYSATOREN 103
5.1.3.10 RANDGÄNGIGKEIT 105
5.1.3.11 KATALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN EINIGEN KATALYSATORSYSTEMEN FÜR DIE METHAN-OXIDATION 107
5.1.3.12 VERGLEICH DER KATALYTISCHEN ERGEBNISSE AUS DEM PARALLEL-REAKTOR MIT EINEM KONVENTIONELLEN LABORREAKTOR UND ZÜND-LÖSCH-BISTABILITÄTEN 112
5.1.3.13 ZUSAMMENFASSUNG 115

5.1.4 HOCHDRUCKREAKTOR FÜR DIE METHANOL-SYNTHESE 117
5.1.4.1 BESCHREIBUNG DES APPARATIVEN AUFBAUS 117
5.1.4.2 MULTIPORTVENTIL 124
5.1.4.3 STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEITEN 128
5.1.1.4 TEMPERATURVERTEILUNG IM TESTREAKTOR 133
5.1.4.5 UNABHÄNGIGKEIT DES UMSATZES VON DER KATALYSATORAUFNAHME UND DER RANDGÄNGIGKEIT 135
5.1.4.6 VERGLEICH DER KATALYTISCHEN ERGEBNISSE AUS DEM PARALLEL-REAKTOR MIT EINEM KONVENTIONELLEN LABORREAKTOR 137
5.1.4.7 ZUSAMMENFASSUNG 139

5.1.5 LITERATUR 140

5.2 DREI-PHASEN-REAKTION 141

5.2.1 25FACHER RÜHRAUTOKLAV 141
5.2.1.1 BESCHREIBUNG DES APPARATIVEN AUFBAUS 141
5.2.1.2 APPARATIVE ÄNDERUNGEN IM DESIGN NACH DEN ERSTEN VERSUCHEN 145
5.2.1.3 AUTOMATISIERTE KATALYSEVORBEREITUNG UND AUTOMATISIERTE AUFARBEITUNG DER REAKTIONSLÖSUNG 149
5.2.1.4 MASSENTRANSPORTLIMITIERUNG BEI HYDRIERUNGEN IN FLÜSSIGPHASEN 150
5.2.1.5 NACHTEILE IM DESIGN DES 25FACHEN DRUCKAUTOKLAVEN 152
5.2.1.6 WEITERE ERGEBNISSE UND KATALYTISCHE TESTREIHEN 154
5.2.1.7 ZUSAMMENFASSUNG 154

5.2.2 WEITER- UND NEUENTWICKLUNG DES REAKTORS FÜR DREI-PHASEN-SYSTEME 156
5.2.2.1 BESCHREIBUNG DES APPARATIVEN AUFBAUS 156
5.2.2.2 MASSENTRANSPORTLIMITIERUNG BEI HYDRIERUNGEN IN FLÜSSIGPHASEN 165
5.2.2.3 UNABHÄNGIGKEIT DES UMSATZES VON DER KATALYSATORAUFNAHME 170
5.2.2.4 ZUSAMMENFASSUNG 172

5.2.3 LITERATUR 174

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 175

A ANHANG ABBILDUNGSVERZEICHNIS I

B ANHANG VERWENDETE CHEMIKALIEN VII

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Suche nach aktiven Katalysatoren insbesondere für chemische Reaktionen, die industriell in sehr großem Maßstab betrieben werden, ist in der heutigen Zeit von großer Bedeutung. In nationalen und internationalen Überlegungen zu den Zukunftsaufgaben der Chemie spielt die Katalyse eine wichtige Rolle. Im Bereich der Katalyse spielt wiederum die heterogene Katalyse die Hauptrolle. Sie ist heute und auf absehbare Zeit eine Schlüsseltechnologie für die industrielle chemische Synthese, ebenso aber auch für die Verbesserung der Umweltqualität. Es ist daher eine zentrale Aufgabe angewandter Forschung im Bereich anorganischer Funktionsmaterialien, bestehende Katalysatorsysteme zu verbessern und neue aufzufinden. Daraus ergibt sich ein hoher Entwicklungs- und Optimierungsbedarf für neue und bestehende heterogenkatalytische Verfahren.

Zur systematischen Herstellung und Testung organischer und anorganischer Verbindungen werden seit einigen Jahren neuartige, automatisierte Synthesemethoden eingesetzt. Die gesamte Vorgehensweise wird unter dem Begriff „Kombinatorische Chemie“ zusammengefaßt.
Parallelisierte Verfahren, die bei der Entwicklung neuer Medikamente in der Pharmaforschung eine große Bedeutung erlangt haben, befinden sich auf dem Gebiet der anorganischen Funktionsmaterialien noch im Anfangsstadium. Parallelisierte Verfahren sind vor allem deshalb von Interesse, da sowohl die Herstellung als auch die Testung von Katalysatorsystemen sehr zeitaufwendige Prozesse sind.
Derzeitiger Stand der Technik bei der Katalysatortestung und -herstellung sind diskontinuierliche Verfahren, bei denen die Katalysatoren einzeln hergestellt und anschließend in Testreaktoren getestet werden. Trotz großer Fortschritte im Verständnis der Mechanismen katalytischer Reaktionen ist bei der Entwicklung und Optimierung von Katalysatoren noch immer viel empirische Forschungsarbeit notwendig.
Damit stellt sich die Frage, ob sich Methoden und Erfahrungen der "Kombinatorischen Chemie" auch auf die Forschung im Bereich der heterogenen Katalyse übertragen lassen oder ob neue Methoden, Verfahren und Strategien entwickelt werden müßten.
Die Anwendung solcher kombinatorischen und/oder parallelen Methoden würde es erlauben, den Durchsatz um mehrere Größenordnungen zu erhöhen. Das Potential, sehr

viele Tests pro Zeiteinheit durchzuführen, bietet die Möglichkeit, Katalysatorzusammensetzungen mit in das Screening einzubeziehen, die ansonsten aufgrund zu geringer Erfolgsaussichten nicht getestet würden. Gerade solche "unorthodoxen" Formulierungen eröffnen jedoch die Möglichkeit, einen grundsätzlich neuen Katalysator zu finden. So liegt die größte Chance vermutlich in der Entdeckung völlig neuer Aktivmassen und nicht in der inkrementellen Verbesserung bekannter Katalysatoren. Dies könnte unter Umständen auch zu einem besseren Verständnis der Mechanismen katalytischer Reaktionen führen, da Erfahrungen und Wissen in einem erweiterten Parameterraum gewonnen werden können. Diese Erkenntnisse können anschließend mittels konventioneller Vorgehensweise bei der Entwicklung, Optimierung und Charakterisierung von Feststoffkatalysatoren vertieft werden.

Die Herstellung und Ausprüfung sehr vieler unterschiedlicher Katalysatorsysteme im üblichen Maßstab (normalerweise 10 g bis 100 g) werfen hohe ökologische und ökonomische Probleme auf. Aus diesen Gründen müssen die "High-Throughput-Techniken" mit wesentlich kleineren Stoffmengen auskommen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Methoden und Verfahren für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren zu entwickeln und zu untersuchen sowie entsprechende Teststände und Reaktoren für die parallele Ausprüfung der Katalysatoren zu planen und fertigzustellen. Es wurden dabei Untersuchungen zur parallelisierten Herstellung der Katalysatoren sowie zur parallelisierten Testung der Katalysatoren am Beispiel der Hydrierung von Crotonaldehyd in flüssiger Phase und der Oxidation von Kohlenmonoxid und der Oxidation von Methan in der Gasphase durchgeführt.

2 Stand der Forschung

2.1 "High-Throughput-Techniken"

Innerhalb weniger Jahre hat sich die kombinatorische Synthese zu einer der wichtigsten Methoden in der Wirkstofforschung entwickelt. Bei der konventionellen Vorgehensweise zur Wirkstoffentwicklung werden die potentiellen Wirksubstanzen nacheinander synthetisiert. Bei allen Fortschritten dieser konventionellen Methoden, unter Nutzung von neuen, immer selektiveren und besseren Methoden, ist jedoch das Ziel gleich geblieben, nämlich die möglichst effiziente und selektive Synthese einer genau definierten Verbindung. Diese Vorgehensweise, die die Synthese der Zielverbindung, Produktreinigung, Charakterisierung und Testung beinhaltet, ist sehr zeitaufwendig. Durch „Versuch und Irrtum" erhält man aus vielen potentiellen Wirkstoffen schließlich einen neuen tatsächlichen Wirkstoff. Die Entwicklung eines neuen Produktes stellt somit einen langen und kostspieligen Prozeß dar.

Eine kombinatorische Synthese zeichnet sich dadurch aus, daß in einer Synthesestufe nicht nur ein Baustein, sondern viele variiert werden. Es werden alle möglichen Kombinationen gebildet, so daß eine große Zahl an Verbindungen, eine „Bibliothek“, entsteht. Das Ziel einer kombinatorischen Synthese ist, viele unterschiedliche Produkte mit definierter Grundstruktur, der sogenannten „Leitstruktur“, gleichzeitig herzustellen. Nicht mehr ein ausgewähltes Zielmolekül steht im Mittelpunkt, sondern die Herstellung vieler Moleküle gleichzeitig.

Die Anleitung zur kombinatorischen Chemie gibt die Natur. Das beste Beispiel ist die Peptidsynthese: Die Natur stellt alle Peptide aus nur 20 Bausteinen her, nämlich aus den 20 natürlichen Aminosäuren. Die Peptide weisen unterschiedlichste Funktionen auf, obwohl nur die Kombination und Anzahl der Aminosäuren unterschiedlich sind. Die Vielfalt an Verbindungen, die erzeugt werden kann, sind am Beispiel der Hexapeptide demonstriert: Es gibt $20^6 = 64\,000\,000$ mögliche Substanzen.
Eine entscheidende Neuerung der letzten Jahre in der bio-organischen Synthese war die Entwicklung kombinatorischer synthetischer Verfahren[1]. Meist wird bei solchen Synthesen nur mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet und oft werden polymere

Träger zur Fixierung eines der Reaktanden und der entstehenden Produkte verwendet. Die kombinatorische Synthese stellt heute eines der Standardwerkzeuge in der bio-organischen Chemie dar. Das effiziente Testen einer Substanzbibliothek, die durch solche synthetische Verfahren hergestellt wurde, ist im sogenannten "high throughput screening" beim Testen potentieller Pharmazeutika am weitesten vorangetrieben worden. Einen guten Überblick über den Stand der Forschung der kombinatorischen Synthese niedermolekularer organischer Verbindungen geben Balkenhohl et al.[2].

"High-Throughput-Techniken" erregen in letzter Zeit auch Interesse auf dem Gebiet der Materialforschung und der Katalyse. Dies wird aus den vielen Übersichtsartikeln[3-17] und Orginalpublikationen ersichtlich.

Mittlerweile gibt es weltweit vier Firmen, die Forschungsdienstleistungen und/oder Technologien auf dem Gebiet der heterogenen und/oder homogenen Katalyse und Materialforschung anbieten. In der Reihenfolge der Gründung sind dies die Firmen: *Symyx Technologies*, Santa Clara (1994), *hte AG*, Heidelberg (1999), *Avantium*, Amsterdam (2000) und *nanoscape AG*, München (2001).

Nach der Automation der kombinatorischen Pharmaforschung bieten die Anbieter von Syntheserobotern und automatisierten Systemen in zunehmendem Maße auch Geräte im Marktsegment für die "kombinatorische" Katalyse- und Materialforschung an, dies spiegelt sich an den optimierten und neuentwickelten Systemen für die Präparation von Feststoffkatalysatoren wider. Auch kommerzielle Reaktorsysteme sind erhältlich, so z.B. der Parallelautoklavenaufbau von *ARGONAUT* oder *PARR* und der Gasphasenreaktor von *ZETON-ALTAMIRA*[18].
Im folgenden wird der Stand der Forschung zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit dargestellt. Eigene Beiträge während dieser Zeit werden nicht erwähnt – auch wenn sie teilweise vor anderen Publikationen erschienen sind – sondern weiter hinten ausführlich diskutiert.

Im Bereich der parallelisierten oder automatisierten Synthese von Feststoffkatalysatoren stammen einige der ersten Arbeiten aus dem Gebiet der Zeolithsynthese. Akporiaye et al.[19] nutzten einen Teflonblock mit 100 zylindrischen Hohlräumen (10x10 Anordnung), die als Reaktionsräume dienten. Hiermit konnten 100 Hydrothermalsynthesen bei bis zu 200 °C gleichzeitig durchgeführt werden. Eine Steigerung der Effizienz ist durch die

Stapelung der Teflonblöcke möglich. Ein ähnliches System nutzten Bein und Mitarbeiter[20]. Der Engpaß lag bei diesen Arbeiten jedoch in der konventionellen und sequentiellen Analyse. Durch Einsatz eines Pipettierroboters und der Entwicklung einer vollständig automatisierten röntgenographischen Analyse wären neue Möglichkeiten zur Synthese neuartiger Zeolithe gegeben, wie sie von Maier und Mitarbeiter genutzt wurden[21,22]. Maier et al. konnten die Bibliotheken mit einem *BRUKER D8 GADDS* Röntgendiffraktometer mit hoher Ortsauflösung automatisiert analysieren. Lai et al. stellten mit Hilfe eines Mikroreaktors in einer Parallelsynthese 21 Zeolithfilme her. Eine Zusammenfassung der bisher publizierten Arbeiten auf diesem Gebiet sind zwei neueren Übersichtsartikeln von Newsam et al.[24] und von Akporiaye et al.[25] zu entnehmen

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Materialforschung stammen von Schultz und Xiang. Durch Abscheidung von Dünnfilmen unter Ausnutzung von Maskentechniken und folgende effiziente Tests sind neuartige Supraleiter[26] und magnetoresistive Werkstoffe[27] entwickelt worden. Auf dem Gebiet der Katalysatorforschung wurden ähnliche Arbeiten von Cong et. al. publiziert. Die unter Ausnutzung von Matrixtechniken abgeschiedenen Filme von Aktivkomponenten werden in einer Reaktivgasatmosphäre sequentiell mit einem Laser aufgeheizt und Änderungen in der Gasphase mit einem Massenspektrometer verfolgt[28,29]. Der entscheidene Nachteil der von Schultz und Xiang beschriebenen Methode besteht darin, daß durch die Beschichtungsverfahren nur ein kleiner Teil der möglichen Materialien hergestellt werden kann, die mit herkömmlichen naßchemischen Verfahren erhalten werden.

Eine andere Arbeit auf dem Gebiet der Materialforschung beschreibt die Nutzung von flüssigen Vorläufern[30]. Hier wurde eine Bibliothek lumineszierender Materialien, z.B. $Gd(La,Sr)AlO_x$, über ein Tintenstrahldüsensystem analog der Tintenstrahldrucker-technik hergestellt. Das Gerät besteht aus acht Tintenstrahldüsen mit einer Leistung von 100 Tropfen pro Sekunde, wobei ein Tropfen das Volumen von 500 pl hat. Es bewältigt eine 100-Komponenten-Bibliothek (ca. 0,1 mg pro Probe) in weniger als 30 Minuten.

Ähnliche Methoden wurden auch für die Katalysatorpräparation genutzt. Reddington et al.[31] pipettierten Precusorlösungen auf Graphitfolie auf und trockneten die Lösungen anschließend ein. Sie erzeugten durch eine anschließende Reduktion der

eingetrockneten Edelmetallsalzlösungen ternäre und quarternäre Edelmetallbibliotheken.

Sehr ähnlich der konventionellen Herstellung von Katalysatoren ist das von Senkan verwendete Verfahren. Senkan erzeugte mit einem selbstgebauten Spritzensystem geträgerte Katalysatoren durch Dosierung von Metallsalzlösungen auf Trägermaterialien und anschließende Nachbehandlung.

Rodemerck und Claus benutzten einen kommerziellen Pipettierroboter[32], um Feststoffkatalysatoren des Typs $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ automatisiert über die "incipient wetness" Technik herzustellen. Dieses System wurde auch für die Imprägnierung von Feststoffkatalysatoren genutzt[33].

Sol-Gel-Verfahren wurden von Maier[34] eingesetzt, um Bibliotheken aus unterschiedlich dotierten amorphen Metallmischoxiden (AMM) herzustellen. Nach dem gleichen Prinzip stellte auch Liu[35] parallelisiert eine Bibliothek aus 144 Katalysatoren für die Systeme V-Al-Nb- und Cr-Al-Nb-Oxide her.

Das Screening oder Ausprüfen von Bibliotheken katalytisch aktiver Materialien bleibt wegen der dynamischen und zeitabhängigen Natur der katalytischen Funktion (Aktivierung und Desaktivierung) und der Vielzahl der Parameter auf der verfahrenstechnischen Seite (z.B. Druck, Temperatur, teilweise komplexe Edukt- und Produktzusammensetzung usw.) eine Herausforderung. Die meisten Katalysatoren deaktivieren nach längerer Reaktionszeit, einige benötigen aber auch ausgedehnte Induktionsperioden, bevor sie ihr Aktivitätsmaximum erreichen. Um also den tatsächlichen Wert neu entwickelter katalytisch aktiver Materialien zu erfassen, muß ihre Leistung nach längeren Reaktionszeiten getestet werden. Dies wird wohl ein entscheidender Engpaß bezüglich des Durchsatzes von Proben bleiben. Die Entwicklung, Anwendung und Kopplung von parallelen Reaktor- und Analysensystemen verspricht dieses Problem zu verringern. Es werden im folgenden einige Arbeiten dazu vorgestellt.

Wilson et al. benutzten zur Ausprüfung von Katalysatoren unter "High-Throughput-Bedingungen" die IR Thermographie, um eine Anordnung von 16 konventionell präparierten Katalysatorpellets in der H_2/O_2-Reaktion zu untersuchen[36]. Diese Methode wurde im folgenden durch die von Maier et al. eingeführte Untergrundkorrektur beträchtlich verfeinert[34] und später auf Flüssigphasenreaktionen übertragen[37]. Wenn

feste Katalysatoren in Suspension eingesetzt werden, muß sichergestellt werden, daß die Katalysatorpartikel auf der Flüssigkeitsoberfläche treiben, um die thermische Abschirmung durch die Flüssigkeit zu vermeiden[38].

Es wurde auch über Versuche zur Untersuchung katalytischer Materialien durch Verwendung von Thermistoren als Alternative zur IR-Thermographie berichtet[39]. Der Vorteil soll bei der Detektion von noch kleineren Temperaturdifferenzen (100 μK) liegen.

Auch wenn die IR-Thermographie eine extrem schnelle und nicht in das System eingreifende Methode darstellt, so leidet sie unter dem Nachteil, daß mit diesem Verfahren keine Selektivitätsinformationen erhalten werden können, die entscheidend für die meisten katalytischen Reaktionen von industriellem Interesse sind. Nichtsdestoweniger kann die IR-Thermographie als Vorab-Screeningmethode zur Feststellung der katalytischen Aktivität von Katalysatoren ein nützliches Hilfsmittel bei der Erforschung sehr großer, auf die Entdeckung neuer Katalysatoren abzielender Bibliotheken sein.

Eine Lösung des Problems, daß mittels der IR-Thermographie nur Aktivitätsdaten und keine Selektivitätsdaten erhalten werden, läßt sich vermutlich erreichen, wenn neben der Ortsauflösung eine frequenzaufgelöste Messung möglich wird. Die Fourier-Transformations(FT)-IR-Spektroskopie stellt hierfür eine Möglichkeit dar und wurde auch schon für das Screening von Festkörperbibliotheken verwendet[40]. Weitere Arbeiten wurden von Lauterbach et al.[41,42] vorgestellt, die einen "Focal Plane Detector" einsetzten, der die ortsaufgelöste Aufnahme kompletter IR-Spektren erlaubt. Ein entscheidender Vorteil der FT-IR-Spektroskopie gegenüber der IR-Thermographie sind die zusätzlichen Informationen über die chemische Identität der Produkte (Selektivität). Allerdings ist der Meßaufbau wesentlich aufwendiger und der erreichbare Parallelisierungsgrad erheblich geringer.

Einen interessanten Ansatz benutzte Reddington für die Entwicklung von Katalysatoren für die Methanol-Brennstoffzelle, wobei die Elektrooxidation von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser zur Elektrizitätserzeugung dient. Die untersuchten Bibliotheken wurden auf leitendes Toray-Kohlefaserpapier aufgebracht und in eine natriumsulfathaltige Wasser/Methanol-Mischung eingetaucht, die fluoreszierende pH-Indikatoren enthielt. Unter einer UV-Lampe wurden die bei der Elektrooxidation von

Methanol katalytisch aktivsten Formulierungen durch visuelle Detektion der stärksten Fluoreszenzintensitäten bestimmt, die durch die lokale Freisetzung von Protonen an aktiven Katalysatoren für die Anodenreaktion verursacht wurde.

Über eine neue optische Screeningmethode auf LIFI-Basis (LIFI = laser-induced fluorescence imaging) berichteten Su und Yeung[43]. Bei dieser Methode macht man sich die Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von Molekülen durch Reaktion zunutze. Dieses Verfahren wurde für die Untersuchung der Oxidation von Naphthalin zu Naphthochinon mit einer kleinen 3x3 Bibliothek aus TiO_2, V_2O_5 oder deren Mischungen benutzt.

Die von Senkan[44] vorgestellte "resonance enhanced multiphoton ionization" (REMPI) Technik ist im Prinzip eine geeignete Methode, auch die Selektivität zu analysieren. Allerdings fehlen in der Arbeit Selektivitätsdaten, da lediglich Benzol detektiert wurde. Eine Quantifizierung ist nicht einfach und die Analyse von komplexen Produktgemischen mittels REMPI ist vermutlich schwierig. Weinberg und Mitarbeiter benutzen bei Symyx eine rasternde Massenspektrometrie, um eine Bibliothek von Katalysatoren zu analysieren[29]. Mit diesem Verfahren ist es im Prinzip möglich, die Aktivität der Katalysatoren sowie deren Selektivität zu messen. Allerdings ist diese Technik bisher unter Bedingungen genutzt worden, die sich stark von konventionellen katalytischen Tests unterscheiden.

Über eine ähnliche, ebenfalls auf Massenspektrometrie basierende Screeningmethode berichten Maier und Mitarbeiter[45]. Die Bibliothek besteht aus einer nach oben offenen Struktur, in der sich das Katalysatorpulver befindet. Das Screening der Bibliotheken erfolgte, indem sequentiell die einzeln adressierten Probenaufnahmen mit einem Kapillarbündel bestehend aus "Eduktkapillare" und "Produktkapillare" angefahren wurden. Mit der Produktkapillare wurden die Produkte abgezogen und mittels Quadrupol-Massenspektrometer analysiert. Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde anhand der Oxidation von Propen demonstriert.

In zwei von Senkan et al. vorgestellten Reaktoren wird das Bett des Feststoffkatalysators durchströmt[45] oder die Pellets umströmt[46]. In diesen Arbeiten finden sich jedoch keine näheren Angaben zu einer Validierung der Ergebnisse im Hinblick auf Gleichverteilung der Gasflüsse, Abweichungen der katalytischen Umsätze

von identischen Katalysatoren in unterschiedlichen Kanälen und Vergleich der Daten mit solchen aus konventionellen Reaktoren.

Die oben angesprochenen Techniken sind in einem frühen Entwicklungsstadium von Katalysatoren sehr wertvoll (Stage-I-Screening). Die vielversprechendsten Kandidaten müssen aber in einem weiteren Schritt näher untersucht werden, wobei dieser nächste Test stärker an die tatsächlichen Prozeßbedingungen angelehnt sein sollte (Stage-II-Screening). Solch ein abgestuftes Vorgehen bei der parallelisierten Entwicklung wird auch von der pharmazeutischen Industrie genutzt.

Die Arbeiten aus ACA Berlin auf dem Gebiet des "Stage-II-Screening" sind Ergebnisse eines vom BMBF geförderten Forschungsprojekts: „Anwendung mikrostrukturierter Reaktoren bei der parallelisierten Herstellung und Ausprüfung von heterogenen Katalysatoren“. In diesem Rahmen wurde auch die vorliegende Arbeit gefördert. Die vorgestellten Reaktoren wurden validiert. Das ACA Berlin stellte insgesamt drei unterschiedliche Reaktorkonzepte vor. Einen 15fachen Festbettreaktor[47], einen 256fachen Monolithreaktor[48] und einen 64fachen Parallelreaktor aus Keramik[49]. Hönicke und Zech, die ebenfalls Partner des BMBF-Verbundes waren, arbeiteten zunächst in einem 35fachen mikrostruktuierten Mikroreaktor[50]. Eine neuere Publikation von Zech et al.[51] beschreibt die weitergehende Miniaturisierung von Mikroreaktoren zur Realisierung des "catalysis on a chip"-Konzepts. Diese Arbeiten gehören aber eher in den Bereich des "Stage-I-Screening".

Eine Arbeit von Perez-Ramirez et al.[52] schließt an die sogenannten "Stage-II-Screening-Methoden" an. Es handelt sich dabei nicht um einen echten Parallelreaktor, sondern eher um eine Kombination von sechs individuellen Reaktoren, die sich eine gemeinsame Gasversorgung, Ofen und Analytik teilen. Hier werden sorgfältig die Vor- und Nachteile der Parallelreaktortechnologie gegeneinander abgewogen und das System hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit und Verläßlichkeit der Daten exakt evaluiert. Eine ältere Arbeit von Blackstone und Lerou beschreibt ein sehr ähnliches Reaktorkonzept[53].

Auf dem Gebiet der Dreiphasenkatalyse sind bedeutend weniger Arbeiten publiziert als auf dem der oben beschriebenen Gasphasenkatalyse.

Von Desrosiers et al. wurde über die Entwicklung von Oxidationskatalysatoren zur Umsetzung von Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden und Ketonen berichtet. Hierfür wurden zwei Typen von diskontinuierlichen 96fach Hochdruckreaktoren (jeweils 1 ml Fassungsvermögen) entwickelt. Beim Typ A wurde der Druck durch Erwärmen der Lösung generiert und beim Typ B wurde das Gas in den gemeinsamen Gasraum mit einem entsprechendem Druck aufgepreßt[54]. Die Analyse erfolgte off-line mittels TLC, GC und NMR. Es war möglich, ca. 5000 Proben in weniger als einem Monat zu "screenen".

Ein anderes moderat parallelisiertes System, das im wesentlichen aus einer Kopplung von Autoklaven besteht, wurde von Lucas und Claus beschrieben[55]. Es ähnelt in der Auslegung stark dem nun von *ARGONAUT TECHNOLOGIES* angebotenen kommerziellen System[56]. Ein weiterer Anbieter für parallele Laborautoklaven ist die Firma *PARR INSTRUMENT COMPANY*[57], die insgesamt drei unterschiedliche Größen von Autoklaven und Technologien anbieten. Die kleinste Ausführung beinhaltet in einem Autoklaven separate Gefäße, die, um eine Kreuzkontamination zu vermeiden, mit Kühlfinger ausgestattet sind. Die mittlere (*MULTPLE REACTOR SYSTEM SERIES 5000*) und größte Ausführung ist eine Kopplung einzelner Autoklaven.

Von *JOHNSON MATTHEY* wurde über die Entwicklung von "High-Througput-Screening" in flüssiger Phase berichtet[58-60], wobei jedoch die Informationen sehr unvollständig sind. Es war möglich, eine Reihe von Reaktionen in flüssiger Phase für die homogene oder heterogene Katalyse zu untersuchen. Als Beispiel für die heterogene Katalyse wurde die selektive Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen genannt. Die verwendeten Reaktoren wurden dabei ohne nähere Informationen aufgezählt. Der Parallelisierungsgrad reicht von 12fach (5-10 ml), über 45fach (1-2 ml) und 96fach (0,5-1ml) bis hin zu 96fach oder höher mit 0,1 bis 0,5 ml Volumen. Die möglichen Reaktionsparameter variierten zwischen 0-200 °C und 0 bis 40 bar.

Ein wesentlicher Bestandteil der "High-Throughput-Techniken" sind die Methoden zum Datenmanagment, "Data mining" und Bibliotheksdesign. Dieses stellt einen nicht unerheblichen Punkt bei der Entwicklung von Feststkoffkatalysatoren mittels "High-Throughput-Techniken" dar. Arbeiten zu diesem Thema werden durch ein Forschungsprojekt "Entwicklung von generischen Technologien zur kombinatorischen

Katalysatorentwicklung für anspruchsvolle katalytische Reaktionen" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter Beteiligung der Firma *ACCELRYS GMBH*[61] gefördert. Ein Verfahren, das zur computergestützten Optimierung von Katalysatoren eingesetzt werden kann, sind genetische Algorithmen.

Genetische Algorithmen basieren auf den Konzepten der natürlichen Evolution und des Überlebens des am besten Angepaßten. Genetische Algorithmen und gerichtete Evolution wurden schon in der kombinatorischen Pharmaforschung angewendet[62,63]. Reetz et al.[64] zeigten, daß die gerichtete Evolution auch für die Katalysatorforschung angewendet werden kann. Diese evolutionäre Strategie ist ein gängiger Weg zur rationalen Optimierung von Multiparametersystemen und führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer guten Lösung. Dabei werden ausgehend von einem Startsatz von Lösungen unter Anwendung der genetischen Operationen Selektion, Mutation und Rekombination neue Lösungssätze mit von Generation zu Generation verbesserten Eigenschaften erhalten. Übertragen auf die Katalysatorforschung geht es darum, eine gewünschte Eigenschaft, z.B. Aktivität und Selektivität, zu optimieren und dabei die herzustellenden und zu testenden Formulierungen möglichst gering zu halten.
Ein wichtiger Punkt bei der Nutzung der genetischen Algorithmen beinhaltet die Selektion. Dies entspricht der Auswahl der "guten" Formulierungen oder Katalysatoren und der Quantifizierung ihrer katalytischen Leistung in Bezug auf die Zielfunktion.
Bei der Rekombination werden die Elemente und Herstellungsmethode eines leistungsfähigen Elternteils mit jenen eines anderen Materials teilweise ausgetauscht. Durch diese Operation kann sich der evolutionäre Prozeß in Richtung auf vielversprechende Bereiche des abzusuchenden Parameterraumes bewegen. Durch die Mutationsprozesse wird eine verfrühte Konvergenz an einem lokalen Optimum zu verhindern versucht. Dies wird durch das zufällige Einführen neuer oder das Entfernen vorhandener Elemente oder aber auch durch die Veränderung der Konzentrationen der Elemente durchgeführt. Die genetischen Algorithmen wurden genutzt für die Erstellung kombinatorischer chemischer Bibliotheken[62], für das Design von Feststoffkatalysatoren[65] und für die Herstellung und Optimierung von Bibliotheken von Feststoffkatalysatoren[66-68].

Diese genetischen Algorithmen und Anforderungen an Datenmanagmentsysteme für "High-Throughput-Techniken" werden in einem Übersichtsartikel von Mirodatos et al.[69] beschrieben.

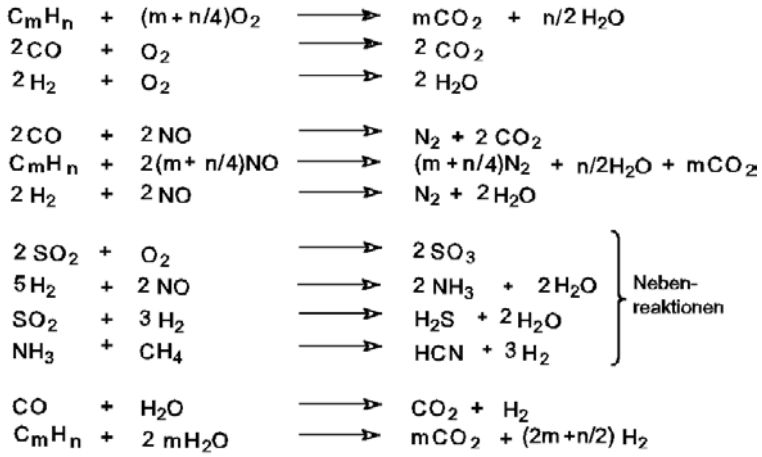
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich "High-Throughput-Techniken oder parallelisierte Techniken in der heterogenen Katalyse vom Anfangsstadium, in der die Anwendbarkeit der Methode bezweifelt wurde, nun zu einer akzeptierten Methode entwickelt haben. Dies spiegelt sich in der Tatsache wider, daß fast alle Chemieunternehmen Aktivitäten oder entsprechende Forschungskooperationen aufgenommen haben. Leistungsfähige Techniken wurden entwickelt, jedoch ist der Entwicklungsprozeß noch lange nicht beendet. Wie in der Pharmaforschung müssen diese Ansätze ihren Erfolg auf kommerzieller Ebene durch die industrielle Nutzung eines durch "High-Troughput-Techniken" entwickelten Katalysators nachweisen.

2.2 Kohlenmonoxid-Oxidation

Die Kohlenmonoxid-Oxidation mit Sauerstoff an Platin ist ein in der Literatur ausführlich beschriebenes System und von großer technischer Bedeutung, z.B. bei der Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen.

Zur Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren werden zur Zeit Mischkatalysatoren aus Platin, Palladium und Rhodium eingesetzt, die auf mit γ-Al_2O_3 beschichteten Monolithen geträgert sind. Die Reaktion zwischen absorbiertem Kohlenmonoxid (CO_{ad}) und absorbiertem Sauerstoff (O_{ad}) verläuft dabei nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus[70]. Die katalytische Aktivität ist entscheidend von der Größe der Oberfläche des Katalysators abhängig. Die Edelmetallkomponenten werden daher möglichst fein verteilt auf die Trägermaterialien aufgebracht. Als besonders aktiv erwiesen sich multifunktionelle Katalysatoren auf der Basis von Platin/Rhodium, z.T. mit Nichtmetalloxid-Zusätzen als Promotoren. Zum Teil werden weitere Komponenten, wie andere Nichtmetalloxide oder Übergangsmetalloxide zugesetzt[71]. Die Kombination dieser Metalle ermöglicht eine Oxidation des im Autoabgas befindlichen Kohlenmonoxids und der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser sowie die Reduktion der Stickstoffmonoxide zu molekularem Stickstoff.

Folgende Reaktionen sind hierbei von Bedeutung:


$C_mH_n + (m+n/4)O_2 \rightarrow mCO_2 + n/2\,H_2O$
$2CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$
$2CO + 2NO \rightarrow N_2 + 2\,CO_2$
$C_mH_n + 2(m+n/4)NO \rightarrow (m+n/4)N_2 + n/2H_2O + mCO_2$
$2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
$5H_2 + 2NO \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O$
$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$
$NH_3 + CH_4 \rightarrow HCN + 3H_2$
Neben-reaktionen
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
$C_mH_n + 2\,mH_2O \rightarrow mCO_2 + (2m+n/2)\,H_2$

Der Arbeitsbereich der Katalysatoren liegt bei Temperaturen über 300 °C. Zur Reinigung von Abgasen bei tieferen Temperaturen ist der Einsatz anderer Materialien erforderlich.

Neben der Abgasproblematik bei Verbrennungsmotoren und zahlreichen industriellen Prozessen ist die Entwicklung von Tieftemperatur-CO-Oxidationskatalysatoren auch für die Verwendung in Brennstoffzellen, CO_2-Lasern, CO-Gassensoren und in CO-Gasmasken von Interesse, und es findet sich in der Literatur ein breites Spektrum an geeigneten Systemen für die Kohlenmonoxid-Oxidation.

Eines der ältesten verwendeten Katalysatorsysteme sind Hopcalite. Hopcalite-Typen bestehen z.B. aus 60 % MnO_2 und 40 % CuO oder aus 50 % MnO_2, 30 % CuO, 15 % Co_2O_3 und 5 % Ag_2O. Diese Hopcalite sind in CO-Gasmasken-Filtern enthalten[72]. Der Nachteil dieser Materialien besteht jedoch in einer unzureichenden Aktivität bei Raumtemperatur und einer hohen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit[73]. Perowskite oder Materialien aus Silber- und Mangan-Oxiden sind weitere Beispiele für gemischte Metalloxide, die in der CO-Oxidation eingesetzt werden. Diese sind in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C aktiv[74].

Neben den Metalloxiden wurden in den letzten Jahren überwiegend geträgerte Edelmetall-Katalysatoren bei Untersuchungen der Tieftemperatur-CO-Oxidation eingesetzt.

Serre zeigt, daß bei einer 2 %-igen Beladung von Aluminiumoxid mit Platin als Katalysator die Hälfte des eingesetzten Kohlenmonoxids bei 200 °C umgesetzt wird (Raumgeschwindigkeit 2000 h^{-1})[75]. Enthält der Katalysator 14,5 % Ceroxid, so steigt

seine Aktivität. Hier wird bei gleicher Raumgeschwindigkeit bereits die Hälfte des Kohlenmonoxids bei einer Temperatur von 150 °C umgesetzt. Andere Systeme auf ähnlicher Basis zeigen eine noch höhere katalytische Aktivität.

Zu effektiven Katalysatoren zählen Pt/SnO_2 und Pd/SnO_2, die bei Temperaturen unter 100 °C Aktivität in der CO-Oxidation zeigen, wobei eine starke Abhängigkeit der Aktivität von der Vorbehandlung der Materialien beobachtet wurde[76,77].

Die höchste Aktivität für die Kohlenmonoxid-Oxidation wird von Goldkatalysatoren erreicht. Au/MnO_x-Katalysatoren zeigen 100 % Umsatz bei 75 °C (GHSV: 4000 h^{-1})[78]. Es sind auch hochaktive Katalysatoren auf Übergangsmetalloxid-Basis ($Au_{0,05}[Ce(La)]_{0,95}O_x$) mit Fluorit-Struktur bekannt, die schon bei Raumtemperatur vollständigen Umsatz zeigen (GHSV: 42000 h^{-1})[79]. Haruta und Mitarbeiter stellten fest, daß feine Goldcluster in Kombination mit bestimmten Übergangsmetalloxiden als Trägermaterialien, wie Titanoxid, Eisenoxid, Cobaltoxid und Magnesiumhydroxid, bei einer Raumgeschwindigkeit von 20000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ bereits bei –77 °C in der CO-Oxidation aktiv sind[80].

2.3 Methan-Oxidation

Methan ist ein wichtiger Rohstoff für großtechnische Synthesen, z.B. bei der Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Fluorkohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Ethin, Blausäure, Ruß usw. Durch Umsetzung mit H_2O gewinnt man Synthesegas, das für eine Reihe von Prozessen, z.B. die Fischer-Tropsch-Synthese, Oxo-Synthese und zur Herstellung von Methanol, Essigsäure, Ethylenglykol benötigt wird. Es wird jedoch nur eine kleine Menge des gewonnenen Methans in der chemischen Industrie eingesetzt, der größte Teil wird als Brennstoff (Heizgas, Stadtgas) oder Treibstoff genutzt[81].

Die katalytische Oxidation von Methan ist ein in der Literatur ausführlich beschriebener Prozess[82-84]. Die Oxidation von Methan über Edelmetallen sowie Metalloxiden auf Trägermaterialien ist von vielen Forschungsgruppen untersucht worden[85,86]. Der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren ist nur in einem niedrigen bis mittleren Temperaturbereich

möglich. Bei hohen Temperaturen treten bei den auf Edelmetall basierenden Katalysatoren häufig Probleme durch Sintern oder Verdampfung der Katalysatorpartikel auf. Dadurch verlieren die Katalysatoren ihre hohe spezifische Oberfläche und ihre katalytische Aktivität.

In den letzten Jahren wurde intensiv nach Möglichkeiten zur Umsetzung von Methan in wertvolle Grundchemikalien gesucht. Da Methan in großen Mengen verbrannt wird, wäre eine Umwandlung von Methan in höher veredelte Produkte wie Methanol, Methanal und höhere Kohlenwasserstoffe für die chemische Industrie ein interessanter technischer Prozeß. Die Möglichkeit, Methan zum einen in die flüssigen Produkte wie Methanol oder Methanal umzusetzen, zum anderen in die wertvolleren Kupplungsprodukte Ethan und Ethen sowie höhere Kohlenwasserstoffe (Olefine) ist von großem Interesse, aber trotz intensiver Forschung existiert aus technischer und wirtschaftlicher Sicht immer noch kein tragfähiges Konzept[87,88].

Die indirekte Synthese von Methanol aus Methan hat eine große wirtschaftliche Bedeutung. Die indirekte Synthese ist ein Zwei-Stufen-Prozeß. In der ersten Stufe wird aus Methan (Erdgas), in einem mit hohen Kosten und Energie verbundenen Dampfreformierungs-Prozeß, Synthesegas erzeugt (1) und anschließend in einem Niederdruckverfahren zu Methanol (2) umgesetzt.

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2, \qquad \Delta H = +206{,}1 kJ/mol \qquad (1)$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH, \qquad \Delta H = -90{,}1 kJ/mol \qquad (2)$$

Der direkte Umsatz von Methan zu Methanol (3) in einer Ein-Stufen-Synthese wäre bei entsprechenden Umsätzen und Selektivitäten aufgrund der Vermeidung des kostenintensiven Dampfreformierungs-Prozesses wirtschaftlich außerordentlich interessant.

$$CH_4 + {}^1\!/\!_2 O_2 \longrightarrow CH_3OH, \qquad \Delta H = -126{,}2 kJ/mol \qquad (3)$$

Aus den bisher publizierten Arbeiten ist zu entnehmen, daß die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten zu gering sind, um einen wirtschaftlichen Einsatz im Vergleich zum etablierten Prozeß zu rechtfertigen. In einer Reihe von Übersichtsartikeln wurden diese Probleme beschrieben[89-94].

Wirtschaftlich interessant wäre die direkte Synthese von Methanol aus Methan erst bei Mindestumsätzen größer als 10 % und Selektivitäten zu Methanol von über 70 %. Dabei sind einige verfahrenstechnische Herausforderungen, wie z.B. die Handhabung des Gases innerhalb der Explosionsgrenzen und die Abtrennung und Reinigung des Produktes noch nicht gelöst.

Einen anderen wirtschaftlichen interessanten Ansatz stellt die direkte Partialoxidation von Methan zu Synthesegas (CO + $2H_2$) bei hohen Reaktionstemperaturen (Temperaturen oberhalb 1000 °C) und kurzen Verweilzeiten (Millisekunden) dar[95-100]. Hierbei wird der kostenintensive Dampfreformierungs-Prozeß vermieden und Synthesegas im gewünschten Verhältnis (2 H_2 zu 1CO) mit hohen Umsätzen und Selektivitäten erhalten.

Auch aus den bisher publizierten Arbeiten zu der direkten Synthese von Methanal aus Methan ist zu entnehmen[101-104], daß die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten zu gering sind, um den etablierten Prozeß über Methanol zu ersetzen. Methanal wird über einen Drei-Stufen-Prozeß gewonnen. Dabei ist die letzte Stufe die endotherme Dehydrierung des Methanols am Silberkatalysator (I).

$$CH_4 \overset{(1)}{\Rightarrow} CO / H_2 \overset{(2)}{\Rightarrow} CH_3OH \overset{(I)}{\Rightarrow} CH_2O$$

Die Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Methan begann mit Arbeiten in den späten 80-iger Jahren und steigerte das Interesse an der oxidativen Kupplung von Methan (OCM) in großem Maße. Dies spiegelt sich in einer Anzahl von Übersichtsartikeln wider[95-107].

$$CH_4 + O_2 \Rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + H_2O$$

Für die Partialoxidation und die Kupplungsreaktionen von Methan werden in der Literatur unterschiedliche Wege beschrieben. Zum einen besteht die Möglichkeit, die Reaktion über Feststoffe zu katalysieren. Die erste Arbeit dazu stammt aus dem Jahre 1980[108]. Die nicht-katalysierte homogene Gasphasenreaktion zu den Kupplungsprodukten (C_2) tritt als Konkurrenzreaktion zur katalysierten Reaktion auf[109].

2.4 Crotonaldehyd-Hydrierung

Die Hydrierung von Crotonaldehyd ist eine ausführlich beschriebene Reaktion und dient als Modellreaktion für selektive Hydrierungen. Die selektive Hydrierung von organischen Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel die der α,β-ungesättigten Aldehyde, ist ein wichtiger Schritt bei der industriellen Herstellung von Feinchemikalien. Allylalkohole sind als Zwischen- und Wertprodukte der Feinchemie weit verbreitet. Wichtige Einsatzgebiete finden sie in der Herstellung von Spezialchemikalien, wie der Synthese von Glycerin und Butan-1,4-diol aus Allylalkohol[110], als Zwischenprodukte bei der Synthese von Antibiotika sowie als Geruchsstoffe. Die Allylalkohole trans-Zimtaldehyd, Linalool, Geraniol und Neriol sind wichtige Komponenten in Duftmischungen[111].

Folgende Reaktionen sind bei der Hydrierung von Crotonaldyhd von Bedeutung:

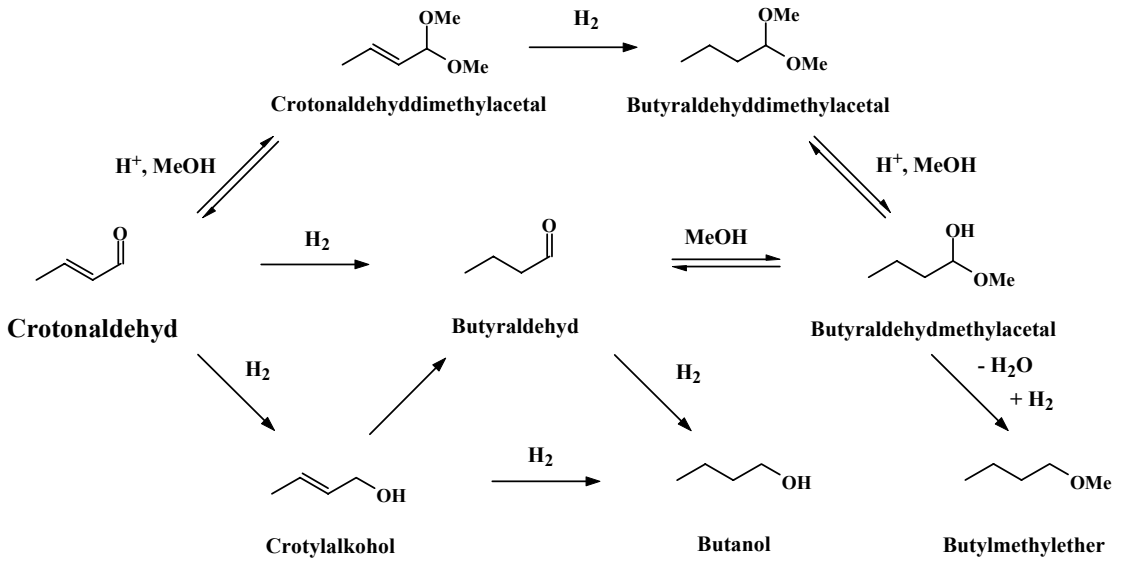


Abbildung 2-1: Allgemeines Reaktionsschema der Crotonaldehyd-Hydrierung in Methanol.

Ein Ansatz zur Synthese von Allylalkoholen besteht in der selektiven Hydrierung der Carbonylgruppe in α,β-ungesättigten Aldehyden. Die dabei auftretende Grundproblematik liegt darin, daß wegen der um etwa 40,1 kJ/mol (Crotylalkohol ΔG_R^0 = -30,6 kJ/mol; Butyraldehyd ΔG_R^0 = -70,7 kJ/mol) stärker negativen freien Reaktionsenthalpie das Produkt der Hydrierung der C=C-Gruppe bevorzugt ist und zudem aus kinetischen Gründen die olefinische Doppelbindung im Vergleich zur C=O-

Gruppe reaktiver ist[112]. Deshalb ist der Einsatz von hochselektiven Katalysatoren notwendig, die die Hydrierung der Carbonylgruppe ermöglichen. Wie Abbildung 2-1 zeigt, können beide Produkte zum Butanol weiterreagieren. Die Crotonaldehyd-Hydrierung in Methanol ist vor allem deswegen weit komplexer als die Gasphasenreaktion, weil das Lösemittel mit Crotonaldehyd und Butyraldehyd Vollacetale sowie mit Butyraldehyd auch das Halbacetal Butylmethylether bildet.
Eine Selektivitätssteigerung zugunsten des gewünschten Produkts Crotylalkohol kann sowohl durch Inhibierung der Hydrierung der olefinischen Doppelbindung als auch durch Aktivierung der Carbonylgruppe für die Reaktion mit Wasserstoff erreicht werden. Beide Punkte können jedoch nicht klar voneinander getrennt werden.

Die typischen Palladium-Katalysatoren ergeben zu 100 % Butyraldehyd (buHO), während auf Titandioxid geträgerte Platin-Katalysatoren die Bildung von Crotylalkohol (croOH) und Butanol (buOH) ermöglichen. Vor der Kommerzialisierung der Oxo-Synthesen nutzte man diese Eigenschaft, um den aus der Aldol-Kondensation von Acetaldehyd gewonnenen Crotonaldehyd in industriellem Maßstab zu Butyraldehyd umzusetzen[110,111].

Neben den technisch verwendeten Katalysatoren ist eine große Anzahl an geeigneten Kontakten für die Hydrierung von Crotonaldehyd bekannt. Im folgenden werden einige aufgeführt.

Vannice und Sen zeigten, daß an Platin auf Siliciumdioxid und Aluminiumoxid als Trägermaterial kein meßbarer Umsatz zu Crotylalkohol in der Gasphase erreicht werden kann[113]. An Platin auf Titandioxid erreicht man, insbesondere nach einer Hochtemperaturreduktion (HTR), eine Selektivität von 37 %. Englisch et al. fanden ähnliche Resultate bei Hydrierungen in flüssiger Phase[114].

Höhere Selektivitäten werden an Katalysatoren mit bimetallischen Aktivkomponenten (z.B. mit Pt-Sn/TiO_2) erreicht. Hönicke zeigt, daß durch eine Promotion des Trägers mit einem zweiten Metall die Selektivität zur Bildung von Crotylalkohol erhöht wird[115]. Ähnliche Resultate wurden auch von Claus[116] und Margitfalvi et al.[117] erreicht.
Hohe Selektivitäten für Crotylalkohol in der Gasphasenreaktion werden mit Platin Katalysatoren auf Ceroxid erzielt, insbesondere nach einer Hochtemperaturreduktion bei 973 K. Einen weiteren Fortschritt stellt die Verwendung chloridfreier

Platinprecursoren dar. Es wurde dabei eine Selektivitätssteigerung von 28 % (Precusor H_2PtCl_6) zu 83 % (Precusor $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$) erreicht[118].

Ando et al. fanden für eine Reihe von α,β-ungesättigten Aldehyden hohe Selektivitäten für die gebildeten Allylalkohole. Als Katalysatorsystem diente ein Co/Al_2O_3-Katalysator, der bei der Hydrierung von Crotonaldeyhd einen Umsatz von 78,8 % und eine Selektivität von 78,2 % zum Crotylalkohol aufwies[119].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich "High-Throughput-Techniken oder parallelisierte Techniken in der heterogenen Katalyse vom Anfangsstadium zu einer akzeptierten Methode entwickelt haben. Der Stand der Forschung zur Oxidation von Kohlenmonoxid und Methan sowie zur Hydrierung von Crotonaldehyd geben eine kurze Übersicht über die wissenschaftlichen Arbeiten auf diesen Gebieten wieder.

2.5 Literatur

1 A. Furka, F. Sebastién, M. Asgedom,G. Dibó, Abstr. *14th Int. Kohlenmonoxidngr. Biochem*., Prag 1988, Vol.**5**, 47

2 F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew.Chem.* **108**, 2436, (1996)

3 K. Watkins, *C & EN* **79** (43), 30 (2001).

4 S. Senkan, *Angew. Chem.* **113**, 322 (2001).

5 J. N. Cawse, Acc. Chem. Res. 34, 213 (2001).

6 H. Weinmann, *Nachrichten aus der Chemie* **49**, 150 (2001).

7 F. Gennari, P. Seneci, S. Miertus, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **42**, 385 (2000).

8 F. Schüth, C. Hoffmann, A. Wolf, S. Schunk, W. Stichert, A. Brenner, "High Throughput Experimentation in Catalysis", in W. Jung (Ed.), "Combinatorial Methods in Organic Chemistry", Kapitel 15, 464 , VCH-Wiley 1999.

9 M. E. Davis, *AICHE* **45** (11), 2270 (1999).

10 T. Bein, *Angew. Chem.* **111**, 335 (1999).

11 B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **111**, 2649 (1999).

12 J. M. Newsam, F. Schüth, *Biotechnol. Bioeng.* **61** (4), 203 (1999).

[13] W. F. Maier, *Angew. Chem.* **111**, 1294 (1999).

[14] D. R. Liu, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **111**, 37 (1999).

[15] W. H. Weinberg, B. Jandeleit, K. Self, H. Turner, *Curr. Opin. Sol. State Mat. Sci.* **3**, 104 (1998).

[16] S. Borman, *C & EN* **76** (14), 47 (1998).

[17] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **110**, 2467 (1998).

[18] Celero^{TM}, HTS High Troughput Screening, Zeton Altmira, 149 Delta Drive, Suite 200. Pittsburgh, PA, 15238 USA. http://www.zeltonaltamira.com/hts.html.

[19] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **110**, 629 (1998)

[20] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem.* **111**, 3970 (1999).

[21] W. F. Maier, G. Kirsten, M. Orschel, P. A. Weiss, *Chim. Oggi. Chem. Today* **18**, 15 (2000).

[22] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **110**, 3357 (1998).

[23] R. Lai, B. S. Kang, G. R. Gavalas, *Angew. Chem.* **113**, 422 (2001).

[24] J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier, W. Stichert, *Microporous and Mesoporous Materials* **48**, 355 (2001).

[25] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, *Microporous and Mesoporous Materials* **48**, 367 (2001).

[26] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman. S. W. Chem, P. G. Schultz, *Science* **268**, 1738, (1995)

[27] G. Briceni, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Science* **270**, 273, (1995).

[28] R. F. Service, *Science* **277**, 474, (1997)

[29] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **111**, 508 (1999).

[30] X. D. Sun, K. A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, C. Gao, X. D. Xiang, P. G. Schultz, *Adv. Mater.* **9, No. 13**, 1046, (1997)

[31] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurarou, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **280**, 1735 (1998).

[32] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **23**, 412 (2000).

[33] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **82**, 3 (2001).

[34] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **110**, 2788 (1998).

[35] Y. Liu, P. Cong, R. D. Doolen, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Catal. Today* **61**, 87 (2000).

[36] F. C. Moates,. M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 4801 (1996).

[37] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **110**, 2692 (1998).

[38] S. J. Taylor, P. J. Morken, *Science* **280**, 267 (1998).

[39] A. R. Connolly, J. D. Sutherland, *Angew. Chem.* **112**, 4438 (2000).

[40] W. J. Haap, T. B. Walk, G. Jung, *Angew. Chem.* **110**, 3506 (1998).

[41] C. M. Snively, G. Okarsdottir, J. Lauerbach, *Angew. Chem.* **113**, 3117 (2001).

[42] C. M. Snively, G. Okarsdottir, J. Lauerbach, *Catal. Today* **67**, 357 (2001).

[43] H. Su, E. S. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7422 (2000).

[44] a) S. S. Senkan, *Nature* **394**, 350 (1998); b)S. S. Sekan, S. Ozturk, *Angew. Chem.* **111**, 867 (1999).

[45] M. Orschel. J. Klein, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **111**, 2961 (1999).

[46] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem.* **111**, 2965 (1999).

[47] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem.-Ing.-Tech.* **71** (8), 873 (1999).

[48] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, M., *Top. Catal.* **13**, 249 (2000).

[49] U. Rodemerck, O. V. Buyevskays, P. Ignaszewski, M. Langpape, S. Kolf, P. Claus, M. Baerns, "Parallel Synthesis and Fast Catalytic Testing of

Heterogeneous Catalysts", in: "Microreaction Technology: Parallel Preparation and Testing of Catalysts", Dechema e.V., 21. Juni 2001, Frankfurt (2001).

[50] T. Zech, A. Lohf, K. Golbig, T. Richter, D. Hönicke, "Simultaneous screening of catalysts in microchannels: methodology and experimental setup", in: W. Ehrfeld (Ed.),"Microreaction Technology: Industrial Prospects, Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Springer, Berlin, 2000, pp. 260–266.

[51] P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catal. Today* **67**, 319 (2001).

[52] J. Perez-Ramierez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapetijn, J. A. Moulijn, *Catal. Today* **60**, 93 (2000).

[53] C. M. Blackstone, J. J. Lerou, *Het Ingenieursblad* **55**, 289 (1986).

[54] P. Desrosiers, A. Guram, A. Hagemeyer, B. Jandeleit, D. M. Poorjary, H. Turner, H. Weinberg, *Catal. Today* **67**, 397 (2001).

[55] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **73**, 252 (2001).

[56] ENDEAVOR™ , Argonaut Technologies AG, St. Jakob-Strasse 148, Postfach, CH-4132 Muttenz 2, http://www.argotech.com.

[57] Parr Instrument (Deutschland) GmbH, Roßkopfstr. 25, D-60439 Frankfurt, http://www.parrinst.de.

[58] K. E. Simons, "The Application of High Throughput Techniques for the Preparation and Testing of Supported Precious Metal Catalysts", Aug. 30-3.9.1999, Lyon.

[59] K. G. Griffin, P. Johnston, S. Bennett, S. Kaliq, "Selective Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones in the liquid phase", in: "Extended Abstracts of the 4th World Congress on Oxidation Catalysis" September 16-21, 2001, Band 1, Seite 423, 2001.

[60] Johnson Matthey Chemical Services, http://www.chemical.matthey.com/htscapilities.asp vom 28.08.2001.

[61] Accelrys GmbH, Inselkammerstr. 1, D-82008 Unterhaching; http://www.accelyrs.com.

[62] L. Weber, S. Wallbaum, C. Borger, K. Gubernator, *Angew. Chem.* **107**, 2452 (1995).

[63] J. Singh, M. A. Ator, E. P. Jaeger, M. P. Allen, D. A. Whipple, J. E. Soloweij, S. Chodhary, A. M. Treasury, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1669 (1996).

[64] M. T. Reetz, S. Wilensek, D. Zha, K. E. Jaeger, *Angew. Chem.* **113**, 3701 (2001).

[65] A. S. McLeod, M. E. Johnston, L. F. Gladden, *J. Catal.* **167**, 279 (1997).

[66] D. Wolf, O. Buyevskaya, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* **200**, 63 (2000).

[67] O. Buyevskaya, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Today* **62**, 91 (2000).

[68] U. Rodemerck, D. Wolf, O. Buyesvkaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **82**, 3(2001).

[69] A. Holzwarth, P. Denton, H. Zanthoff, C. Miradatos, *Catal. Today* **67**, 309 (2001).

[70] T. Engel, G. Ertl, „Oxidation of Carbon Monoxide“, in: D.A. King, D.P. Woodruff (Eds.), „The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis“, Band 4, Kapitel 3, Amsterdam 1982.

[71] P. L. Silveston, *Catal. Today* **25**, 175 (1995).

[72] Römpp-Chemie-Lexikon, 10., völlig überarb. Aufl., Band 3, S. 1800, Stuttgart 1998.

[73] N. W. Cant, N. J. Ossipoff, *Catal. Today* **36**, 125 (1997).

[74] S. Imamura, H. Sawada, K. Uemura, S. Ishida, *J. Catal*. **109**, 198 (1988).

[75] C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire, *J.Catal.* **141**, 9 (1993)

[76] J. E. Drawdy, G. B. Hoflund, S. D. Gardner, E. Yngvadottir, D. R. Schryer, *Surface and Interface Analysis* **16,** 369 (1990).

[77] K. Grass, H.-G. Lintz, *J. Catal*. **172,** 446 (1997).

[78] S. Gardner, G. Hoflund, *Langmuir* **7**, 2135 (1991).

[79] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **153**, 304 (1995).

[80] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **115**, 301 (1989).

[81] Römpp-Chemie-Lexikon, 10., völlig überarb. Aufl., Band 4, S. 2630, Stuttgart 1998.

[82] L.D. Pfefferle, W.C. Pfefferle, *Catal. Rev.-Sci. Eng*. **2**, 219 (1987).

[83] R. Pitchai, K. Klier, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **28**, 13 (1986).

[84] E. E. Wolf (Eds.), „Methane Conversion by Oxidative Processes", Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, Van Nostrand-Reinhold, New York (1992).

[85] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckenstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26**, 1 (1984).

[86] M.F.M. Zwickels, S.G. Järås , P.G. Menon, T.A. Griffin, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **35**, 319 (1993).

[87] L. Guczi, R. A.van Santen, K. V. Sarma, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **13**, 356 (1996).

[88] L. Guczi, R. A.van Santen, K. V. Sarma, *Catal. Today.* **37**(1) (1997).

[89] G.A. Foulds, B.F. Gray, *Fuel Proc. Technol.* **42**, 129 (1995).

[90] H. D. Gesser, N. R. Hunter, *Catal. Today* **42**, 183 (1998).

[91] J. H. Lundsford, *Catal. Today* **63**, 165 (2000).

[92] S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner, C. W. Lembacher, *Catal. Today* **42**, 217 (1998).

[93] G. J. Hutchings, S. H. Taylor, *Catal. Today* **49**, 105 (1999).

[94] H. D. Gesser, N. R. Hunter, *Chemical Review* **85**(4) 235 (1985).

[95] K. L. Hohn, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A: Gen* **211**, 53 (2001).

[96] P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetham, A. T. Ashcroft, *Catal. Lett.* **6**, 181 (1990).

[97] S. S. Bharadadwaj, L. D. Schmidt, *Fuel Proc. Tech.* **42**, 109 (1995).

[98] D. Dissenayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal*. **132**, 117 (1991).

[99] P. M. Witt, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **163**, 465 (1996).

[100] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *J. Catal.* **139**, 326 (1993).

[101] R. G. Hermann, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C.-B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M. M. Bhasin, *Catal. Today* **37**, 1-14 (1997).

[102] M. Baerns, O. Buyevskaya, *Catal. Today* **45**, 13 (1998).

[103] I. Pasquon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **131**, 452 (1994).

[104] A. de Lucas, J. L. Valverde, L. Rodriguez, P. Sanchez, M. T. Garcia, *Appl. Catal. A: Gen.* **203**, 81 (2000).

[105] R. Burch, S. C. Tsang, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2**, 90, (1997).

[106] J. S. Lee, S. T. Oyama, Catal. Rev. Sci. Eng. **30**(2), 249 (1988).

[107] O. V. Kyrlov, Catal. Today 18, 209 (1993).

[108] M. L. Mitchell, R. H.Waghorne, U. S. Patent 4205194, (1980), Exxon.

[109] J.C. Mackie, *Catal. Rev.-Sci. Eng*. **33**, 169 (1991).

[110] K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, VCH, Weinheim, 1997.

[111] Ullmann 5th ed., VCH, New York 1998, Band A11, S.141ff.

[112] P. Claus, B. Lücke, K. Schrödter, *Chem. Ing. Tech.* **66**, 967 (1994).

[113] M. A. Vannice and B. Sen, *J. Catal.* **115**, 65-78 (1989).

[114] M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **56**, 25 (1997).

[115] S. Schimpf und D. Hönicke, DMGK Tagungsbericht 9705 "C_4 Chemistry - Manufacture and Use of C_4 Hydrocarbons", 287-294 (1997).

[116] P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **67**, 1340 (1995).

[117] J. L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosowa, J. Valyon, *J. Catal.* **174**, 246 (1998).

[118] M. Abid, R. Touroude, *Catalysis Letters* **69**, 139 (2000).

[119] C. Ando, H. Kurokawa, H. Miura, *Appl. Catal. A: Gen.* **185**, L181-L183 (1999).

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie, XRD

Die Pulverdiffraktogramme wurden an einem Diffraktometer des Typs *STADI P* der Firma *STOE* in Reflexion mit Bragg-Brentano-Geometrie unter Nutzung von CuK_α Strahlung mit den Wellenlängen von 1,54051 Å ($K\alpha_1$) und 1,5443 Å ($K\alpha_2$) durchgeführt. Die CuK_β-Strahlung wurde durch einen sekundärseitigen Graphit-Monochromator eliminiert. Die Proben wurden im Winkelbereich von 20° bis 50° (2θ) mit einer Schrittweite von 0,03° (2θ) vermessen. Die Meßzeit für jedes Intervall betrug eine Sekunde. Die Proben, die Platinreflexe aufwiesen, wurden im Winkelbereich von 35° bis 45° (2θ) mit einer Meßzeit von 10 Sekunden pro Intervall vermessen. Als Probenträger wurden runde Stahlträger mit 20 mm Durchmesser verwendet. Die Probenträger wurden nicht rotiert.

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA

Der Platingehalt der Proben wurde von Herrn Dr. Mathiasch, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, über die Röntgenfluoreszenzanalyse an einem Gerät des Typs *PW 1400* von *PHILIPS* bestimmt. 200 mg Probenmaterial und 800 mg Polyvinylalkohol wurden vermengt und zu Preßlingen gepreßt.

3.3 Stickstoffsorption

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem Gerät des Typs *ASAP 2010* der Firma *MICROMERITICS* durchgeführt. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 200 °C über vier Stunden aktiviert. Die Analysenbadtemperatur betrug 77,35 K, die Äquilibrierungsintervalle während einer Messung betrugen fünf Sekunden. Die BET-

Oberfläche wurde aus acht Meßpunkten der Adsorptionsisotherme im Bereich von relativen Drücken zwischen 0,06 und 0,20 berechnet.

3.4 Katalytische Kohlenmonoxid-Oxidation im Einzelrohrreaktor

Apparativer Aufbau

Die katalytische Reaktion wurde in einem Festbettreaktor aus Edelstahl (Innendurchmesser 10 mm) und im offenen Strömungssystem unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Analyse erfolgte mit Hilfe eines CO/CO_2-Infrarot-Gasanalysators der Firma *HARTMANN UND BRAUN*, Modell *URAS 3E*. Kohlenmonoxid wurde synthetische Luft in der gewünschten Konzentration unter Verwendung von Massendurchflußreglern (*BRONKHORST, F-201C*) beigemischt und die entsprechende Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Die Meßdaten wurden elektronisch erfaßt und gespeichert.

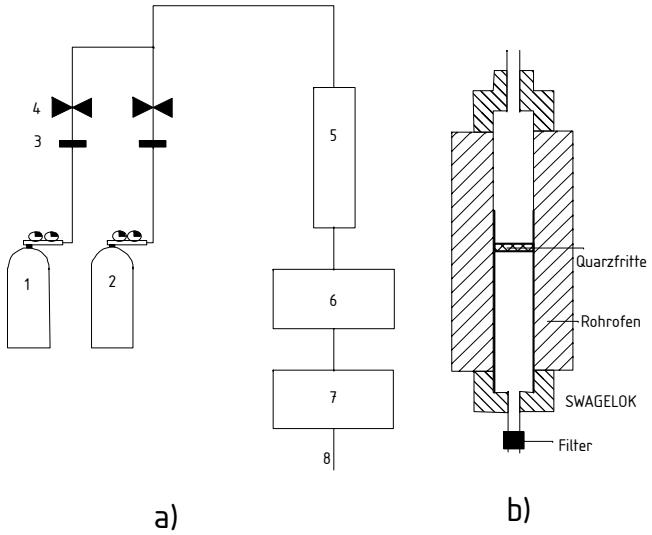


Abbildung 3-1: Aufbau der Katalyseapparatur, a) 1 Zufuhr CO, 2 Zufuhr synthetische Luft, 3 Massendurchflußregler, 4 Absperrhähne, 5 Festbettreaktor mit Rohrofen, 6 CO_2-Analytik, 7 CO-Analytik, 8 Abgasleitung und b) Reaktorskizze.

Als Reaktor diente ein Edelstahlrohr mit einer Quarzfritte, die einen Durchmesser von 10 mm aufweist. Die Katalysatorschüttung befindet sich oberhalb der Quarzfritte. Der vertikal betriebene Reaktor wurde von einem Rohrofen mit elektronischem Programmregler *HT 50* der Firma *Horst* beheizt.

Das Meßprinzip der URAS-Analysatoren beruht auf der gasspezifischen Infrarot-Absorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Bereich zwischen 2,5 µm und 12 µm. Der Meßfehler von ca. 1 % ist vom Luftdruck abhängig.

Meßbedingungen

200 mg Katalysator mit einer Splitfraktion zwischen 125 und 250 µm wurden von einem Gasgemisch aus Kohlenmonoxid (10,0 ± 0,2 Vol % CO in N_2, *MESSER*) und synthetischer Luft überströmt. Als Standardparameter wurde eine Kohlenmonoxid-Konzentration von 1,0 Vol % und ein Gasfluß von 67 ml min^{-1} gewählt. Hieraus ergibt sich eine Raumgeschwindigkeit von 20000 ml h^{-1} $g^{-1}_{Katalysator}$. Dies entspricht auch den Bedingungen, die im Parallelreaktor verwendet wurden. Im Parallelreaktor wurden je 46 mg Katalysator als Pulver eingewogen und mit 1 Vol % CO in Luft mit 250 ml min^{-1} Gesamtgasstrom überströmt.

Üblicherweise wird die Raumgeschwindigkeit pro Zeiteinheit (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) angegeben[1]:

$$GHSV = \frac{Gasvolumenstrom}{Katalysatorvolumen}$$

Da jedoch im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Trägermaterialien mit unterschiedlicher Dichte eingesetzt wurden, wurde jeweils die gleiche Menge Katalysator eingewogen und die auf die Masse bezogene Raumgeschwindigkeit als Kenngröße verwendet.

Die Materialien wurden im Reaktor bei 150 °C für eine Stunde im Luftstrom aktiviert, bevor sie dem Reaktionsgas ausgesetzt wurden.

3.5 Katalytische Methan-Oxidation im Einzelrohrreaktor

Apparativer Aufbau

Die katalytische Reaktion wurde in einem bestehenden Teststand in einem Festbettreaktor aus Quarzglas ($\varnothing_i$ = 10 mm) unter Normaldruck durchgeführt. Der vertikal betriebene Reaktor befindet sich in einem Ofen, der eine Reaktionstemperatur von 950 °C erlaubt. Die Ofentemperatur wird über ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement bestimmt, welches sich in Höhe der Katalysatorschüttung an der Außenseite des Quarzglasrohres befindet. Die Ofentemperatur wird mit einem elektronischen Programmregler *818 P* der Firma *EUROTHERM* geregelt. Zur Kontrolle der Temperatur in der Katalysatorschüttung ist ein Ni/Cr-Ni-Thermoelement im Quarzglasreaktor direkt in dem Katalysatorbett angebracht.

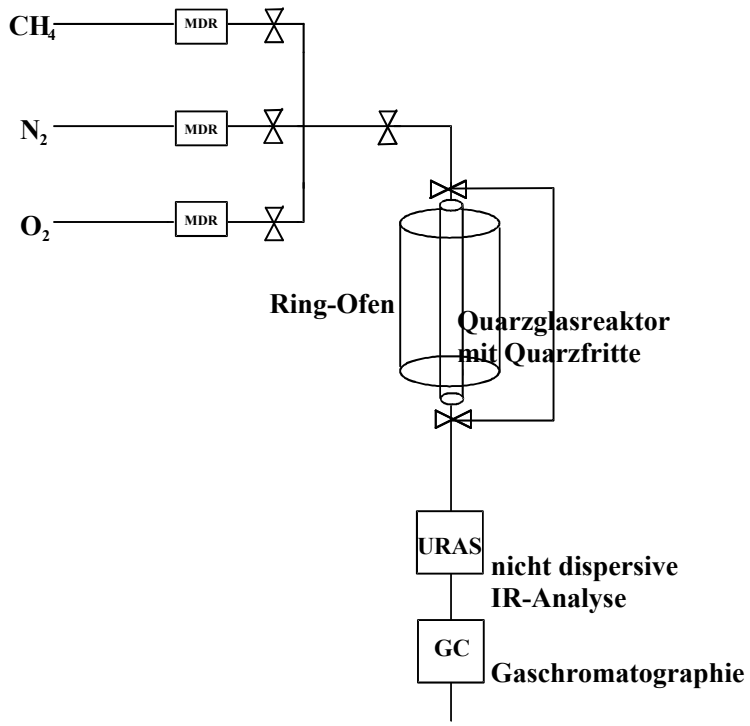


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des konventionellen Katalyseteststandes für die Methan-Oxidation.

Die Gasflüsse (CH_4, N_2 und O_2) werden über elektronische Massendurchflußregler des Typs *F-201C-FA-33-V* der Firma *BRONKHORST* eingestellt. Die Analyse erfolgte nicht mit Hilfe des eingebauten CO_2-Infrarot-Gasanalysators der Firma *HARTMANN UND BRAUN*, Modell *URAS 3E*, da dieser auf einen anderen Konzentrationsbereich

geeicht war. Der Produktgasstrom (CH_4, CO_2, HCHO, CO, CH_3OH) wurde statt dessen über das Gaschromatographen-System des parallelen Teststandes analysiert. Der konventionelle Teststand ist über eine 3 mm Teflonleitung mit der Analysatorleitung des Parallelreaktors über zwei 3-Wege-Hähne verbunden.
Die Gaszuleitungen bestehen aus inaktiven Edelstahl-Kapillaren, haben einen Durchmesser von $\varnothing_a$ = 6 mm und sind über *SWAGEKLOK*-Schraubverbindungen verbunden. Der Quarzglasreaktor ist über NS-14,5-Schliffe und Teflonschläuche direkt in das *SWAGELOK*-System eingebaut. Der Aufbau der Katalyseapparatur ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

Meßbedingungen
500 mg des Katalysatormaterials mit einer Splitfraktion zwischen 500 und 1000 µm wurden auf die Quarzglasfritte des Reaktors gegeben und mit dem entsprechenden Gasgemisch von Methan, Sauerstoff und Stickstoff-Trägergas bei entsprechendem Gesamtgasstrom überströmt. Als Standardbedingungen galten für hohe Methaneingangskonzentrationen 20 Vol % CH_4, 10 Vol % O_2 in N_2, SV = 9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ und für niedrige Methaneingangskonzentrationen 1,5 Vol % CH_4, 6 Vol % O_2 in N_2, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Wie schon oben erwähnt wird, bezieht sich auch hier die Raumgeschwindigkeit auf die Katalysatormenge und nicht auf das Katalysatorvolumen.

3.6 Gaschromatographie für Crotonaldehyd-Hydrierung

Die Chromatogramme wurden an einem Gaschromatographen des Typs *5890* der Firma *HEWLETT PACKARD* aufgenommen, der mit einem automatischen Probenaufgeber ausgestattet ist. Es wurde eine Kapillarsäule Typ *DB CARBOWAX (PEG 20M)* mit einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0,53 mm und einer Phasendicke von 0,25 µm verwendet.
Das Trägergas Wasserstoff hatte einen Druck von 0,5 bar. Die Injektortemperatur betrug 180 °C und die Detektortemperatur 350 °C. Es wurde ein Temperaturprogramm

mit einer Starttemperatur von 50 °C (10 min), einer Heizrate von 15 °C/min und einer Endtemperatur von 240 °C (5 min) verwendet.

3.7 Literatur

[1] *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **A5**, Catalysis and Catalysts, 357 (1986).

4 Katalysatorpräparation

Für die Katalysatorpräparation war das Ziel der Arbeit, möglichst viele derzeit in der Herstellung von Feststoffkatalysatoren benutzten Syntheseverfahren in automatisierter Form durchführen zu können. Im Vordergrund der Methodenentwicklung für die automatisierte Synthese standen die Syntheserouten der Imprägnierung, des Ionenaustausches, der Fällung und der Cofällung von Katalysatoren.
Hierfür wurde ein kommerzielles Dispensersystem beschafft, das für die oben genannten Syntheserouten genutzt werden konnte.

4.1 Dispenser-System

Die Wahl des Dispensersystems fiel auf einen Pipettierroboter der Firma *GILSON - ABIMED* Modell *XL232*[1]. Dieses Gerät hat eine Arbeitsfläche in x- und y-Richtung von 399 mm x 283 mm, die frei adressiert werden kann und einen maximalen Hub der Kanüle in z-Richtung von 123 mm. Dies bedeutet, daß weitgehend beliebige Operationen in einem Arbeitsbereich mit diesen Dimensionen möglich sind.

Die Tränkimprägnierung ist die am einfachsten übertragbare Syntheseprozedur für die automatisierte Herstellung. In Abbildung 4-1 sind zwei Hilfsmittel für die Katalysatorpräparation mittels manueller Dosierung der Dotierungskomponente mit Hilfe einer *EPPENDORF*-Pipette und automatisierter Dosierung mit Hilfe des Pipettierroboters gegenübergestellt.

a) **b)**

Abbildung 4-1: a) Fotografie der Präparationsplatte und b) Fotografie des Dispensersystems für einfache Tränkimprägnierungen ohne Mischung der Aktivkomponenten mit 14 Vorratslösungen und sechs Präparationsplatten für insgesamt 96 Katalysatoren.

In der rechten Abbildung 4-1 ist der Pipettierroboter ohne ein Mischungsmodul abgebildet. Dies bedeutete, daß die einzelnen Dotierungsschritte nacheinander abgearbeitet wurden, sobald ein Mehrkomponentensystem auf einen Katalysatorträger aufgebracht wurde. Weiterhin bestand zwischen den einzelnen Schritten der Flüssigkeitszugabe die Wahl der Trocknung oder der kontinuierlichen Abarbeitung der Dotierung ohne Trocknungsschritte.

Das Mischungsmodul bietet die Möglichkeit, die unterschiedlichen Aktivkomponenten zu vereinen und zu mischen und in einem gemeinsamen Schritt auf den Träger zu dotieren. Die Wahl der Mischungsbehälter wurde so gewählt, daß ein möglichst ökonomischer Umgang mit Metallsalzlösungen gewährleistet wurde. Als Mischungsbehälter wurden *EPPENDORF-REAKTIONSGEFÄSSE*, Typ *3811* mit einem Volumen von 1500 µl verwendet. Es mußte beachtet werden, daß ein Rest von 50 µl in den einzelnen Mischungsgefäßen verbleiben mußte. Dies wurde aufgrund der geometrischen Form einiger handelsüblichen Kanülen mit abgeschrägter Spitze und den nicht identischen Höhen der einzelnen Mischgefäße im Mischungsmodul eingeführt. Der Überschuß von Lösung im Mischungsmodul schließt die Möglichkeit des Ansaugens von Luft aus. Damit wurde sichergestellt, daß jeder Katalysator mit der eingestellten Konzentration und der eingestellten Menge an Lösung dotiert wurde.

Für komplexe Syntheseverfahren, wie Ionenaustausch, Fällung oder Cofällung, bei denen der Feststoff mit einem größeren Lösungsvolumen in Kontakt ist, das wieder abfiltriert werden muß, waren größere Umbauten erforderlich. Wie aus Abbildung 4-1 ersichtlich, ist kein Transfer von Feststoff automatisiert möglich. Alle Filtrations- und Waschschritte, wie sie bei den obengenannten Syntheseverfahren vorkommen, mußten manuell durchgeführt werden.

Der Syntheseroboter wurde deshalb durch Integration eines Schüttlers, einer vergrößerten Stahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm sowie einer Filtriereinheit modifiziert (Abbildung 4-2 links).

Große Lösungsmengen waren für den Syntheseroboter zwar pipettierbar, jedoch war die Durchmischung von großen Flüssigkeitsmengen nicht ausreichend. Die Fällungsreaktionen erfolgten in 50 ml Glasgefäßen. Das vom System integrierte Mischverfahren "MIX" hat nur die Möglichkeit, entweder eine bestimmte

Lösungsmenge auf- und wieder abzugeben oder eine bestimmte Menge Luft in die Lösung zu blasen. Dieses reichte bei der verwendeten Lösungsmittelmenge von über 10 ml für eine gute Durchmischung nicht aus. Deshalb wurden Alternativen gesucht und als Möglichkeiten kamen die Verwendung von Magnetrührer, Ultraschallbad oder Schüttler in Betracht.
Die Möglichkeit, kommerzielle Magnetrührer mit Rührer zu verwenden, schied aus, da die Pipettennadel nicht an den tiefsten Punkt des Gefäßes positioniert werden konnte. Der Rührer befand sich im Weg und verhinderte dadurch eine vollständige Flüssigkeitsentnahme.

Ein Ultraschallbad (*BANDELIN*, *SONOREX RK 156*) gewährleistete keine ausreichende Durchmischung der Flüssigkeiten. Ein Schüttler (*HEIDOLPH*, Typ *DSG 304*) ermöglichte jedoch eine sehr gute Durchmischung der Proben bei einer akzeptablen Amplitude, die eine sichere Positionierung der Pipettennadel am tiefsten Punkt der 50 ml Fällungsgefäße erlaubte, ohne Kontakt mit den sich bewegenden Gefäßen zu haben. Ein fast vollständiges Entnehmen der Proben wurde ermöglicht.

Bei der Verwendung des Schüttlers trat ein weiterer positiver Effekt auf. Der in Lösung befindliche Feststoff oder Niederschlag wurde in Schwebe gehalten, so daß sich eine Suspension bildete. Eine Aggregation des Niederschlags auf dem Grund der Fällungsgefäße wurde vermieden. Die Suspension konnte mittels der Spritze zwischen unterschiedlichen Gefäßen transferiert werden.

Die Fällungsprodukte bzw. Feststoffe, die in der Suspension in der Schwebe gehalten wurden, wurden nun mit der Edelstahlkapillare zur Filtriereinheit überführt.

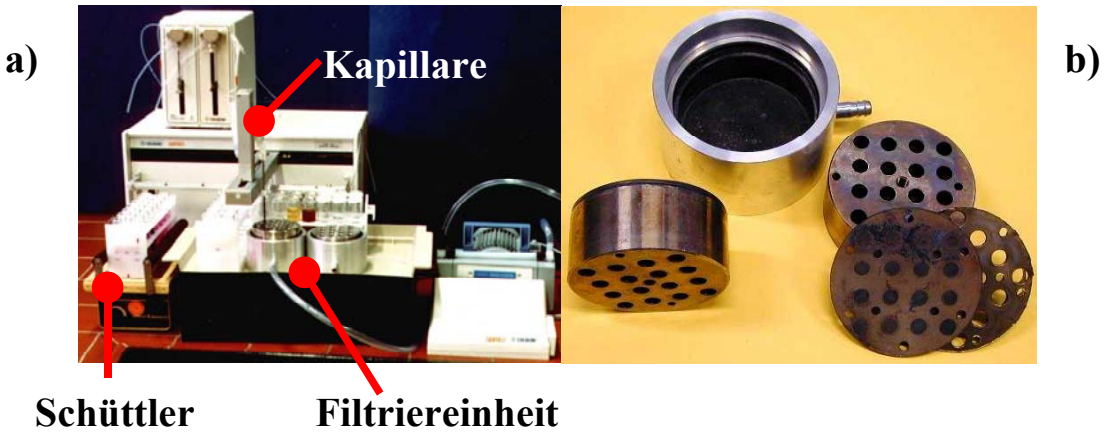


Abbildung 4-2: a) Fotografie des modifizierten Systems mit integriertem Schüttler, größerer Kapillare und Filtriereinheit. b) Detaillierte Fotographie der Filtriereinheit.

Die Filtriereinheit (Abbildung 4-2 b) besteht aus einem V4A-Edelstahlblock (1.4571) mit 16 Bohrungen in einer 4x4 Matrix. Der Gesamtdurchmesser beträgt 94 mm, die Höhe 40 mm. Die Bohrungen weisen einen Durchmesser von 12 mm auf. Sie sind über Sintermetallfritten mit einer Dichtungsmaske nach unten abgeschlossen. Die verwendeten Dimensionen sind an den ersten 16fachen Parallelreaktor (Kapitel 5.1.1) angelehnt. Der Edelstahlblock wird in einen Nutschenblock plaziert. Der Nutschenblock ist mit einem O-Ring gegen den Edelstahlblock gedichtet. Am Nutschenblock, in dem sich unterhalb des eingesetzten Edelstahlblocks ein freies Volumen befindet, kann mittels einer Membranpumpe ein Vakuum angelegt werden, so daß eine automatisierte Filtration in allen 16 Bohrungen möglich ist. Das Waschen des abgesaugten Niederschlags erfolgt in dieser Filtriereinheit durch Zugabe der entsprechenden Menge an Waschlösung mittels des Pipettierroboters. Die gefällten Materialien können im Filtriermodul gewaschen, getrocknet und bei bis zu 600 °C calciniert werden.

Die Programmierung des Systems erfolgte mittels einer integrierten Software[2]. Vier unterschiedliche Programm-Grundversionen (Tränkimprägnierung ohne Mischen, Tränkimprägnierung mit Mischen, Cofällung und Auffällung) wurden entsprechend den manuellen Synthesevorschriften entworfen, angepaßt und programmiert. Dabei standen die Positionierung der unterschiedlichen Module (Präparationsplatten, Vorratslösungen, Mischmodul, Schüttler, Filtrationseinheit) auf der Arbeitsfläche und die Befehlsabläufe (z.B. Reinigungs-, Pipettier-, Mischschritte) im Vordergrund. Die Programme wurden weitgehend modular gehalten, so daß Änderungen der zu pipettierenden Mengen einfach durchführbar waren. Die zu pipettierenden Volumina wurden über eine Tabelle in das entsprechende Programm implementiert. Die Tabelle kann z.B. mit *MICROSOFT® EXCEL 97* generiert werden. Dabei entspricht eine bestimmte Zeile und eine bestimmte Spalte einer korrespondierenden Zone (z.B. Vorratsgefäß, Mischgefäß, Probenaufnahme, usw.). Der Wert in den Zellen entspricht der zu pipettierenden Flüssigkeitsmenge in Mikroliter.

Am Anfang jeder Synthese müssen die auswechselbaren Module auf ihre korrekte Positionierung auf der Arbeitsfläche überprüft werden, damit ein sicherer Ablauf der automatisierten Synthese garantiert werden kann und es zu keiner Beschädigung der Kanüle kommt.

Die automatisierte Synthese von Feststoffkatalysatoren mittels Tränkimprägnierung oder Fällung benötigt nach der Programmierung, Bereitstellung der benötigten Chemikalien und Einrichtung der Module nur einen geringen manuellen Aufwand, der sich auf Kontrollaufgaben und Überführung der Präparationsplatten oder des Filterblocks zu den entsprechenden Nachbereitungsschritten (Trocknung, Calcinierung) beschränkt.

4.2 Tränkimprägnierung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten tränkimprägnierten Katalysatoren, wurden nach der folgenden Standardsynthese hergestellt:

Je 100 mg Katalysatorträgermaterial mit einer Splitgröße von 500 - 1000 µm wurden in den einzelnen Probenaufnahmen einer Präparationsplatte vorgelegt. Als Katalysatorträgermaterial wurden TiO_2, ZrO_2, SiO_2, MgO, $CoAl_2O_4$ und Al_2O_3 verwendet.

Für die ersten Versuche wurden die Trägermaterialien zu Tabletten verpreßt. Die Tabletten wurden anschließend zersplittert und dann mittels Trennsieben in Siebfraktionen mit Splitgrößen von 500 - 1000 µm abgetrennt. Diese Kornfraktionen wurden im Anschluß weiterverwendet. Für Reihenuntersuchungen mit großem Durchsatz ist dieses zeitaufwendige Verfahren ungeeignet, weshalb im weiteren Verlauf der Untersuchungen hauptsächlich Strangmaterial verwendet wurde. Eine Ausnahme stellte das Trägermaterial MgO und $CoAl_2O_4$ dar, da nur Pulvermaterial zu Verfügung stand.

Zum Trägermaterial wurde manuell mittels einer *EPPENDORF*-Pippette oder automatisiert mittels des *GILSON*-Dispensersystems die entsprechende Aktiv- oder Promoterkomponente (z.B., Pt-, Pd-, Rh-, Ni- oder Cu-Salze) in der gewünschten Konzentration gegeben. Die Mindestmengen der Flüssigkeitszugabe beruhten auf vorhergehenden Untersuchungen[3]. Es war möglich, die Aktiv- und Promoterkomponenten einzeln und nacheinander mit entsprechenden Einzel-Trocknungsschritten oder gleichzeitig als Mischung der Einzelkomponenten in einer Mischeinheit zuzugeben. Die tränkimprägnierten Proben wurden dann in der

Präparationsplatte in einem Trockenschrank Modell *UT 6000* der Firma *HERAEUS* getrocknet und in einem Ofen Typ *M110* der Firma *HERAEUS* calciniert.

4.2.1 Verwendete Trägermaterialien

Eine Übersicht über die verwendeten Trägermaterialien gibt Tabelle 4-1.

Metalloxid	Name / Hersteller	Modifikation	BET-Oberfläche [$m^2\ g^{-1}$]
Titandioxid	*BASF*	Anatas	110
Aluminiumoxid	D11-10 Stränge 4 mm / *BASF*	δ/γ-Al_2O_3	238
Aluminiumoxid	nach Calcinierung bei 1200 °C/6h	α-Al_2O_3	4
Zirconiumdioxid	MEL catx70707/03 / *MEL*	amorph	98
Siliciumdioxid	D11-10 Stränge 4mm / *BASF*	amorph	173
Magnesiumoxid		Periclas	19
$CoAl_2O_4$	STF-SA-127-05 [4]	Spinell	152

Tabelle 4-1: Verwendete oxidische Trägermaterialien und deren Eigenschaften

Mit Ausnahme von $CoAl_2O_4$[4] und MgO handelt es sich um kommerzielle Strangmaterialien, die nur noch zerkleinert und gesiebt werden mußten.

4.2.2 Meßlöffel

In der Anfangsphase wurde der gesplittete Katalysatorträger separat eingewogen. Dies hat sich jedoch als sehr zeitaufwendig herausgestellt. Später wurde jeweils für die vier am meisten benutzten Trägermaterialien (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 und SiO_2) ein Meßlöffel benutzt. Der Meßlöffel weist ein definiertes Volumen auf. Die Trägermaterialien

wurden eingefüllt und die Oberfläche des Meßlöffels glatt abgestrichen. Die vier Meßlöffel sind in Abbildung 4-3 gezeigt.

Abbildung 4-3: Fotografie der verwendeten Meßlöffel.

Die Bohrungen der vier unterschiedlichen Meßlöffel haben den gleichen Durchmesser (∅ 5 mm). Die Meßlöffel unterscheiden sich in der Tiefe der Bohrungen. Die Bohrung des Meßlöffels für Al_2O_3 hat eine Tiefe von 10,2 mm, für TiO_2 von 8,4 mm, für ZrO_2 von 7,2 mm und für SiO_2 von 16,1 mm. Bei Verwendung der Meßlöffel wurde 111 ± 3 mg TiO_2, 105 ± 4 mg Al_2O_3, 102 ± 3 mg ZrO_2 und 101 ± 3 mg SiO_2 abgemessen. Es zeigte sich, daß die Standardabweichungen unter 5 % lagen. Es traten aber auch vereinzelt größere Abweichungen von bis 15 mg auf. Dies wird auf ein unsachgemäßes Abstreichen der Oberfläche des Meßlöffels zurückgeführt.

4.2.3 Präparationsplatte

Die Präparationsplatte (Abbildung 4-1, linke Hälfte) besteht aus V4A-Edelstahl (1.4571), der sehr hohe Arbeitstemperaturen bis 800 °C zuläßt. Die verwendeten Dimensionen entsprechen denen des ersten 16fachen Parallelreaktor (Kapitel 5.1.1). Sie hat einen Außendurchmesser von 95 mm. Der Durchmesser der Probenaufnahmen beträgt 10 mm bei einer Tiefe von 12 mm. Das Umfüllen der Proben aus der

Präparationsplatte in Aufbewahrungsgefäße erfolgte mittels einer mit einer Lochmaske versehenen Abfüllplatte aus Polystyrol.
Die Präparationsplatten wurden während des gesamten Zeitraumes dieser Arbeit genutzt. Es wurden keine neueren Präparationsplatten mit mehr Probenaufnahmen, z.B. einer 7x7 Matrix für den 49fachen Parallelreaktor realisiert, da eine einfache manuelle Handhabung im Vordergrund stand. Nach der Calcinierung hafteten einige Katalysatoren fest an den Wänden der Probenaufnahme und mußten mechanisch abgelöst werden. Die Größenordnung von 16 Probenaufnahmen stellte eine brauchbare Größe beim Einfüllen des Trägermaterials und beim Umfüllen bzw. Abfüllen des Katalysators dar. Wurden mehr als 16 Katalysatoren benötigt, so wurden mehrere Präparationsplatten parallel verwendet. Bei Verwendung von drei Präparationsplatten wurden insgesamt 48 individuelle Katalysatoren synthetisiert, die genau der Anzahl der Katalysatoren entsprachen, die in einem Testlauf des 49fachen Parallelreaktors getestet werden konnten. Die drei verwendeten Präparationsplatten wurden sequentiell bei manuellen, aber parallel bei automatisierten Schritten bearbeitet, so daß kein Zeitverlust gegenüber der Verwendung von höher integrierten Präparationsplatten auftrat.

4.3 Fällungen

Die Verfahren zur Auffällung von Au auf TiO_2 und die Cofällung von Au und Co_2O_3 wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Anke Wolf entwickelt. Die gewählten Bedingungen für die Fällungen von Goldkatalysatoren beruhen auf Ergebnissen von Wolf[5].

4.3.1 Auffällung

Bei der Auffällung wurden Anatas, mesoporöses TiO_2[6] und mikroporöses TiO_2[7] als Trägermaterialien verwendet. Nachfolgend werden die Präparationsschritte am Beispiel eines Au/TiO_2-Katalysators exemplarisch dargestellt. Bei der Durchführung der

Synthese mit anderer Goldbeladung wurde die Konzentration der $HAuCl_4$ entsprechend variiert.

TiO_2 wurden in 20 ml H_2O suspendiert. Anschließend wurden wäßrige Lösungen von $HAuCl_4$ und Na_2CO_3 abwechselnd in drei Schritten zur Suspension gegeben. Die entstehende Mischung wurde zehn Stunden geschüttelt und danach abfiltriert. Die Proben wurden dreimal mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 90 °C getrocknet. Die Calcinierung der Materialien erfolgte ohne kontrollierte Heizrate bei 300 °C. Die Proben wurden direkt in den vorgeheizten Ofen gestellt und nach vier Stunden entnommen.

4.3.2 Cofällung

Die Cofällung wurde sowohl mit dem Pipettierroboter als auch manuell durchgeführt. Die hier exemplarisch beschriebene Synthesevorschrift gilt für einen Au/Co_3O_4-Katalysator. Bei der Durchführung der Synthese mit unterschiedlichem Gold zu Kobaltverhältnissen wurde die Konzentration der Goldsäure entsprechend variiert.

Eine Lösung aus 4 ml einer 1,5 M Cobaltnitratlösung und 6 ml $HAuCl_4$ wurde mit H_2O auf 20 ml aufgefüllt und zu 10 ml einer 1 M Natriumcarbonatlösung unter Schütteln getropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde weitergeschüttelt. Der entstehende Niederschlag wurde filtriert, mehrere Male gewaschen, bei 90 °C getrocknet. Die Calcinierung erfolgte vier Stunden lang bei 400 °C. Bei einigen Katalysatoren wurde ein zweiter Waschschritt nach dem Calcinieren durchgeführt. Nach der Filtration wurden die Materialien erneut bei 90 °C getrocknet.

4.4 Reproduzierbarkeit der automatisierten Synthesen

Mit diesem automatisierten Dispensersystem wurden zahlreiche unterschiedliche Katalysatoren hergestellt. Im folgenden sind Versuche zur Reproduzierbarkeit, Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit zur konventionellen Synthese beschrieben.

4.4.1 Reproduzierbarkeit der Synthese mittels Tränkimprägnierung

Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Tränkimprägnierung wurde die Synthese von Cu/Al_2O_3-Katalysatoren analog der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Prozedur durchgeführt. Mittels Meßlöffel wurde das Al_2O_3 in die einzelnen Probenaufnahmen der drei Präparationsplatten vorgelegt. 150 µl einer 0,21 M Vorratslösung von $Cu(NO_3)_2$ aq. wurde automatisiert in jede der 48 Probenaufnahmen pipettiert. Nach der Imprägnierung aller Katalysatoren wurden alle drei Präparationsplatten in einen Trockenschrank überführt und für eine Stunde bei 90 °C getrocknet. Die Calcinierung erfolgte vier Stunden lang bei 600 °C, wobei diese Temperatur mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} angefahren wurde. Nach der Calcinierung wurden die Katalysatoren in die einzelnen Katalysatorpatronen ohne Wägeschritt umgefüllt. In drei Präparationsplatten wurde insgesamt 48 mal der gleiche Katalysator synthetisiert und im 49fachen Parallelreaktor in der Methan-Oxidation getestet. Abbildung 4-4 zeigt das Ergebnis dieses Tests.

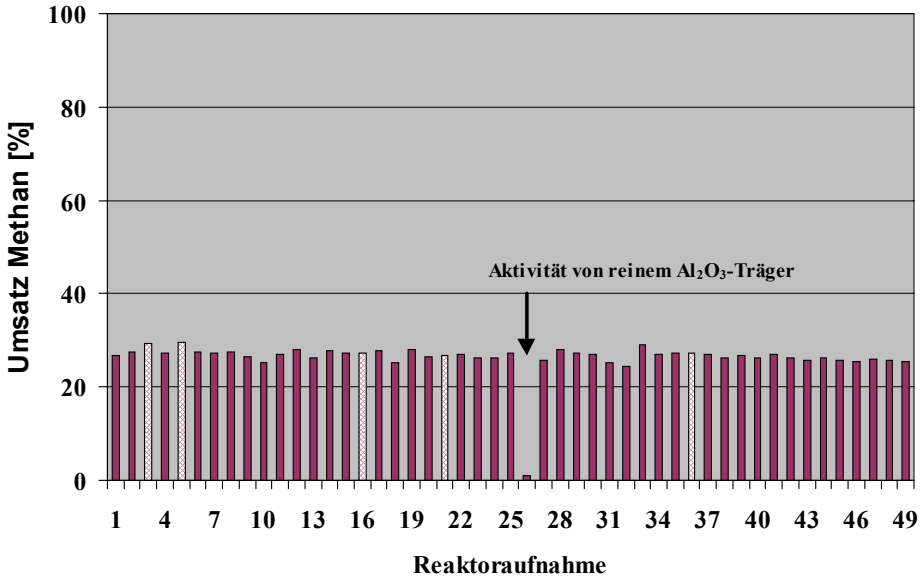


Abbildung 4-4: Reproduzierbarkeit der Synthese durch Tränkimprägnierung, Katalysator: 2 % Cu/Al_2O_3, Messung im Parallelreaktor, Reaktoraufnahmen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Reaktoraufnahme 26 ist mit Trägermaterial bestückt, 1,5 Vol % CH_4, 6 Vol % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Man sieht deutlich, daß die Abweichungen der katalytischen Aktivität der Katalysatoren, die individuell aber automatisiert und parallelisiert präpariert worden sind, sehr gering sind, wobei zusätzlich zu berücksichtigen ist, daß hier nicht nur die

Reproduzierbarkeit der Syntheseprozedur bestimmt wird, sondern auch die Abweichungen zwischen den einzelnen Positionen im Parallelreaktor. Weitere Informationen zu den Abweichungen zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen und Fehlerquellen des hier verwendeten Parallelreaktors sind in Kapitel 5.1.3 und in Kapitel 5.1.3.7 beschrieben.

4.4.2 Vergleich von konventioneller und automatisierter Synthese für die Co- und Auffällung von Goldkatalysatoren

Es ist bekannt, daß die Synthese von Goldkatalysatoren über Auffällung auf TiO_2 sowie die Cofällung von Au mit Co_2O_3 wesentlich komplexer und anspruchsvoller im Vergleich zur Tränkimprägnierung ist, und die Reproduzierbarkeit aktiver Goldkatalysatoren niedrig ist. Auch für diese Systeme wurden Versuche zu Reproduzierbarkeit der Präparation und ein Vergleich von automatisierter und konventioneller manueller Präparation vorgenommen. Hierzu wurden jeweils vier automatisierte und vier manuelle Präparationen eines aufgefällten Au/TiO_2-Katalysators und eines cogefällten Au/Co_3O_4-Katalysators durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im Parallelreaktor auf ihre Aktivität in der CO-Oxidation getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-5 graphisch dargestellt.

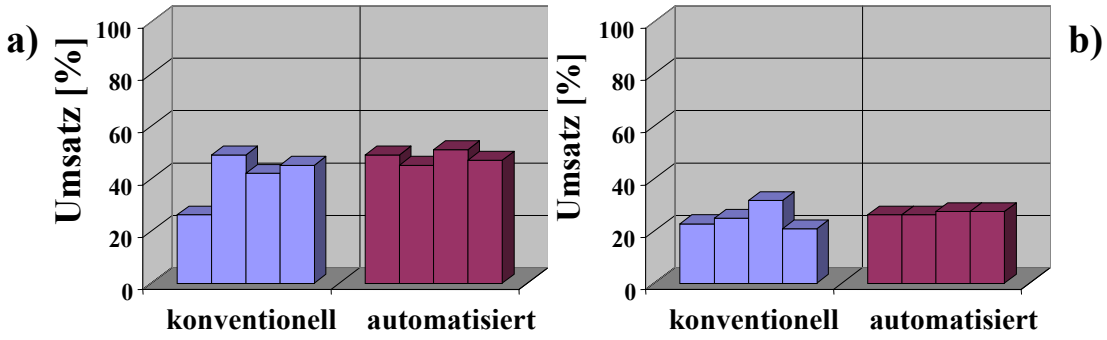


Abbildung 4-5: Vergleich der Ergebnisse der automatisierten und konventionellen, manuellen Präparationen. a): Aktivität von cogefällten Au/Co_3O_4 Katalysatoren, Messung bei 25 °C. b): Aktivität von durch Auffällung hergestellten Au/TiO_2 Katalysatoren, Messung bei 50 °C. 1 Vol % CO in Luft, SV=20000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Wie Abbildung 4-5 zeigt, liegt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Umsätze der vier automatisiert hergestellten und vier konventionell hergestellten Katalysatoren

beim katalytischen Test vor. Dies bedeutet, daß die Synthesevorschrift von konventioneller Vorgehensweise auf die automatisierte Prozedur vollständig übertragbar ist. Die in Abbildung 4-5 dargestellten Werte sind Mittelwerte aus drei bzw. vier Messungen. Sowohl für die manuelle als auch für die automatisierte Synthese konnten die Ergebnisse gut reproduziert werden. Im Fall der automatisierten Synthese war für die Katalysatoren aus der Auf- bzw. Cofällung die Reproduzierbarkeit etwas besser als bei der konventionellen Synthese. Die CO_2-Ausbeuten liegen für die mit dem Pipettierroboter synthetisierten Au/TiO_2 Katalysatoren zwischen 26 % und 27,3 %. Für die manuell hergestellten Proben ist der Unterschied zwischen dem aktivstem und dem am wenigsten aktiven Katalysator etwas größer und beträgt 10,8 %. Der durchschnittliche Umsatz, der mit manuell synthetisierten Katalysatoren erreicht wurde, liegt bei 24,9 ± 4,7 %. Die Katalysatoren aus der automatisierte Synthese erzielten mit 26,7 ± 0,8 % Umsatz ein etwas besseres Ergebnis, wobei angesichts der Fehlerbereiche die Unterschiede allerdings nicht signifikant sind.

Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für das cogefällte System Au/Co_3O_4 festgestellt. Die CO_2-Ausbeuten liegen für die mit dem Pipettierroboter synthetisierten Au/Co_3O_4 Katalysatoren zwischen 45 % und 51 %. Für die manuell hergestellten Proben ist der Unterschied zwischen aktivstem und dem am wenigsten aktiven Katalysator etwas größer und beträgt 26 %. Der durchschnittliche Umsatz, der mit manuell synthetisierten Katalysatoren erreicht wurde, liegt bei 40,5 ± 10,1 %. Die Katalysatoren aus der automatisierten Synthese erzielten mit 48,0 ± 2,6 % Umsatz ein besseres Ergebnis, wobei die Ergebnisse auch hier im Rahmen des Fehlers übereinstimmen.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Katalysatorpräparation

Zu Beginn der Versuchsreihen fanden parallelisierte Synthesen in einer Präparationsplatte mit verschiedenen oxidischen Strangmaterialien (z.B. TiO_2, ZrO_2, SiO_2 und Al_2O_3) statt. Die Aktivkomponente wurde manuell mittels Tränkimprägnierung als Salz auf den Träger aufgebracht.

Die Anschaffung eines Pipettierroboters eröffnete die Möglichkeiten, die Synthese automatisiert durchzuführen, d.h. ohne großen manuellen Aufwand. Die Synthese von

Katalysatoren mittels Tränkimprägnierung, Fällung, Auffällung und Cofällung wurde automatisiert und im Pipettierroboter durchgeführt. Dabei stand im Vordergrund, die automatisierte Synthese möglichst eng angelehnt an die konventionelle Präparation zu realisieren.

Die Untersuchungen unterschiedlicher Katalysatoren aus verschiedenen Syntheserouten ergaben ähnliche Ergebnisse bei wiederholter Präparation der Katalysatoren. Auch wurde eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der katalytischen Tests von konventionell und automatisiert hergestellten Katalysatoren festgestellt. Die Reproduzierbarkeit der Präparationsschritte und die Vergleichbarkeit zu konventionellen Verfahren ist somit gegeben.

Es ist damit gelungen, automatisierte Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren anzuwenden, mit denen zuverlässig und reproduzierbar Feststoffkatalysatoren hergestellt werden können.

4.6 Literatur

1 *ABIMED ANALYSEN-TECHNIK GMBH*, Benutzerhandbuch XTRay 3.0, Bestell-Nr. 99910149, 1996.

2 Software XTrayExt Steuerungssoftware Ver. 3.20, *ABIMED* 25.04.2000.

3 C. Hoffmann, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1998.

4 W. Schmidt, C. Weidenthaler, *Chem. Mater*. **13**, 607 (2001).

5 A. Wolf, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2001.

6 S. Schunk, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 1998.

7 M. Thieme, F. Schüth, *Micropor. Mater.* **27**, 193 (1999).

5 Entwicklung der Parallelreaktoren

5.1 Gasphasen-Reaktionen

Die zentralen Einheiten aller Gasphasen-Teststände stellen die Reaktoren dar, die die simultane Testung von Katalysatoren in einer beliebigen Gasphasen-Testreaktion erlauben sollen. Die Bedingungen wie Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Eduktzusammensetzung können in gewissen Grenzen variiert werden, wie dies auch bei konventionellen Testverfahren der Fall ist. Die im Reaktor implementierten Heizsysteme erlauben es, den Reaktor dabei auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen. In der jeweiligen Apparatur wird ein Gasgemisch über die Katalysatoren geführt. Die Katalysatoren werden in eine Katalysatoraufnahme gefüllt, die mit einer porösen Inertmasse (Fritte) verschlossen ist. Der Gasstrom wird in Kapillaren abgeführt und mittels Ventilen verteilt. Die über jedem Katalysator entstehenden Produkte werden separat für jeden Katalysator analysiert. Die verwendeten Analysemethoden können dabei spektroskopischer, spektrometrischer oder chromatographischer Art sein. Jeweils eine Kapillare kann zum Analysegerät freigeschaltet werden, während durch die anderen Kapillaren das Gas unanalysiert abgeführt wird. Dies bedeutet, daß während des gesamten Tests alle Katalysatoren dem Reaktionsgas ausgesetzt sind, so daß ein stationärer Zustand eingestellt ist.

5.1.1 Kohlenmonoxid-Oxidation

5.1.1.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Der Reaktor besteht aus drei Teilen: einem Messinggrundkörper, einem V2A-Stahlzwischenring (1.4541) und einem Messingdeckel, wie die Rißzeichnung in Abbildung 5-1 zeigt.

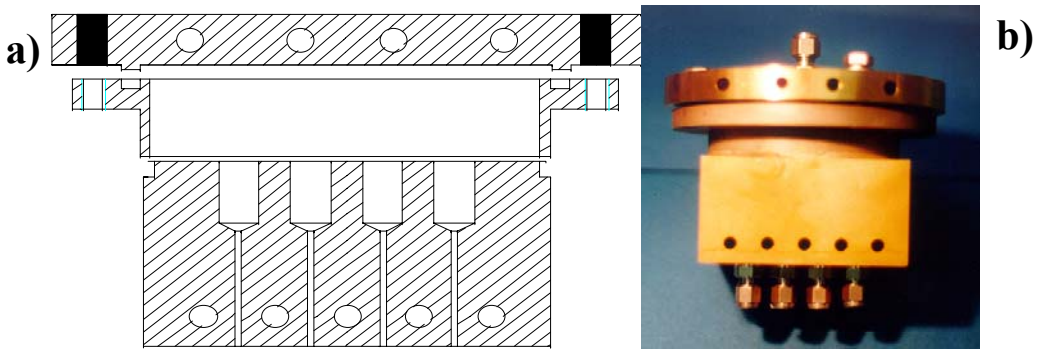


Abbildung 5-1: a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor.

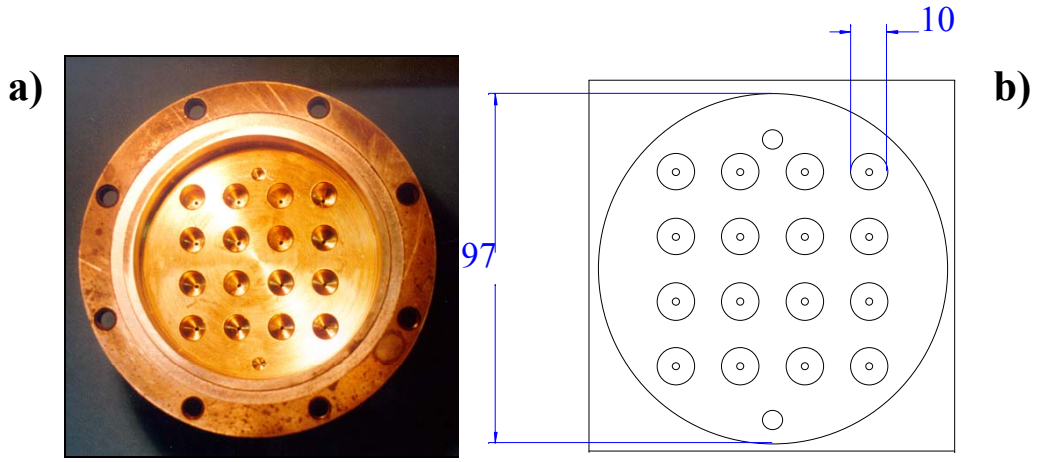


Abbildung 5-2: a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm.

Die Vorteile der Apparatur sind folgende:

1. Der Reaktor bietet die Möglichkeit, 16 Katalysatoren in einer 4x4 Matrix (Abbildung 5-2) in einem Testlauf parallel zu testen. Ein Vorteil bei der gleichzeitigen Prüfung von Katalysatoren liegt in der parallelen Aktivierung aller Katalysatoren, was einen höheren Probendurchsatz ermöglicht. Die Aktivierung mit Heiz- und Abkühlzeiten stellt in der katalytischen Testung einen nicht zu unterschätzenden Zeitverlust dar.

2. Der flexible Aufbau ermöglicht den Anschluß verschiedenster Analysatoren. Man ist so nicht nur auf eine Analysenmethode beschränkt.

3. Die Temperatur des Teststandes ist variabel bis maximal 350 °C Reaktionstemperatur.

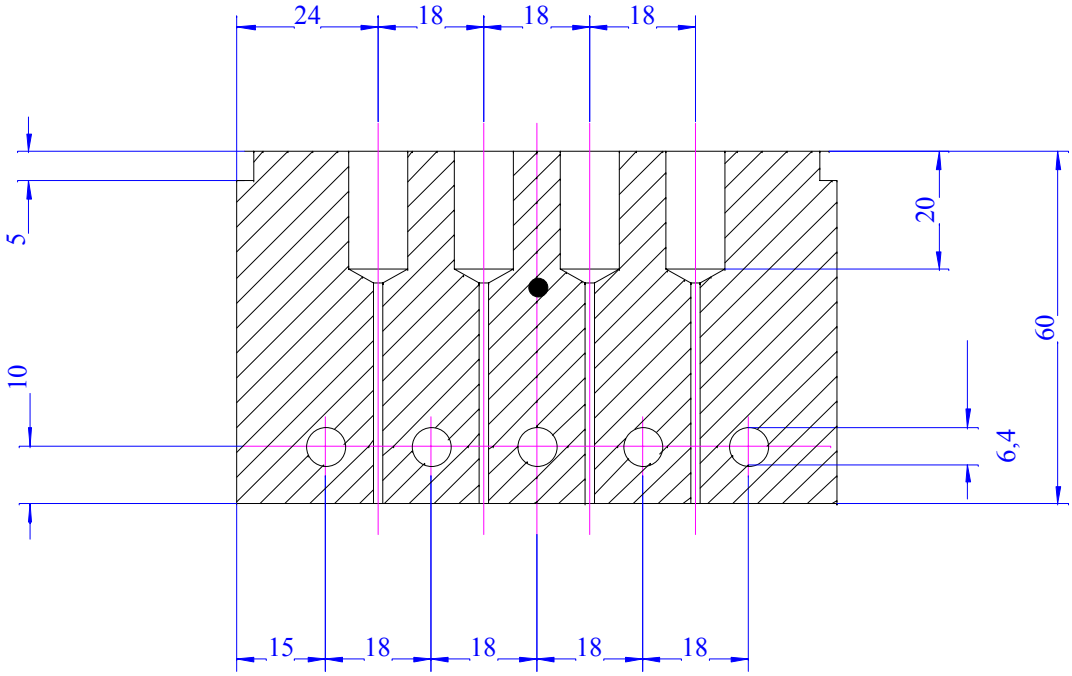


Abbildung 5-3: Seitliche Rißzeichnung des Messinggrundkörpers mit allen Maßen in mm.

Die genauen Abmessungen des Messinggrundkörpers sind der Rißzeichnung in Abbildung 5-3 zu entnehmen. Die 6,4 mm Bohrungen, die durch den ganzen Messingblock reichen, dienen zur Aufnahme von fünf Heizpatronen. Um eine möglichst homogene Wärmeverteilung zu gewährleisten, wurde Messing als Material ausgewählt. Der Abstand zwischen den Heizpatronen und den Katalysatoraufnahmen kann Abbildung 5-3 entnommen werden. Zur Verbesserung der Temperaturhomogenität wurde auch der Deckel mit vier Heizpatronen versehen.
Der schwarze Punkt in Abbildung 5-3 stellt eine Bohrung dar, die genau bis in die Mitte des Messingblocks reicht. Der Kanal dient zur Aufnahme eines Temperaturmeßfühlers. Die Temperatur des Messingblocks wird von einem Steuergerät geregelt.

Die Dichtung zwischen Deckel und Reaktorblock ist eine Quetschdichtung. Eine Graphitdichtung wird in die Nut des VA-Stahlsegments eingelegt und durch den Anpreßring des Deckels eingedrückt (Abbildung 5-4).

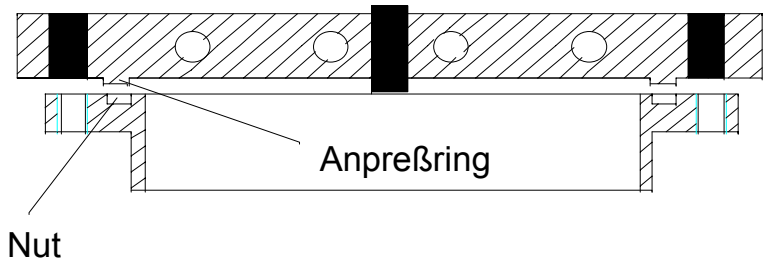


Abbildung 5-4: Rißzeichnung von Nut und Anpreßring für Graphitdichtung.

Damit ein gleichmäßiger Anpreßdruck des Deckels und somit seine Dichtigkeit gewährleistet wird, wird der Deckel mit acht gleichmäßig verteilten Schrauben geschlossen (Abbildung 5-2).
Der Graphitdichtring muß wegen Verschleiß in regelmäßigen Abständen ausgetauscht werden.

5.1.1.2 Probenhalterung und Einsetzplatte

Die Probenhalterung und Einsetzplatte wurden vorgesehen und später modifiziert, um die Probleme der Rückdiffusion, der Gasverteilung und der Randgängigkeit zu lösen.
Randgängigkeit bedeutet, daß das Reaktionsgas nicht vollständig über das Katalysatorbett geleitet wird und ein Teil nicht mit dem Katalysator in Kontakt kommt, da ein Teil des Gases außen an den Probenaufnahmen vorbeiströmt. Das Verhältnis zwischen durchströmendem und vorbeiströmendem Gas ist unbekannt, somit ist die Aktivität des Katalysators nicht bestimmbar. Es werden kleinere Werte des katalytischen Umsatzes der Katalysatoren gemessen.
Durch Rückdiffusion kann das bereits in einer Katalysatoraufnahme reagierte Gas in eine andere Aufnahme gelangen und dort scheinbar den Umsatz erhöhen. Eine selektive Messung der Umsätze einzelner Katalysatoren ist beim Auftreten dieses Phänomens nicht mehr möglich. Dieses Problem fällt besonders dann ins Gewicht, wenn die Apparatur zum "Screening" genutzt wird. Es ist dann nicht mehr möglich, schlechte Katalysatoren einwandfrei zu identifizieren, sobald ein guter Katalysator in einer benachbarten Katalysatoraufnahme plaziert ist. In Abbildung 5-5 sind beide Phänomene beschrieben.

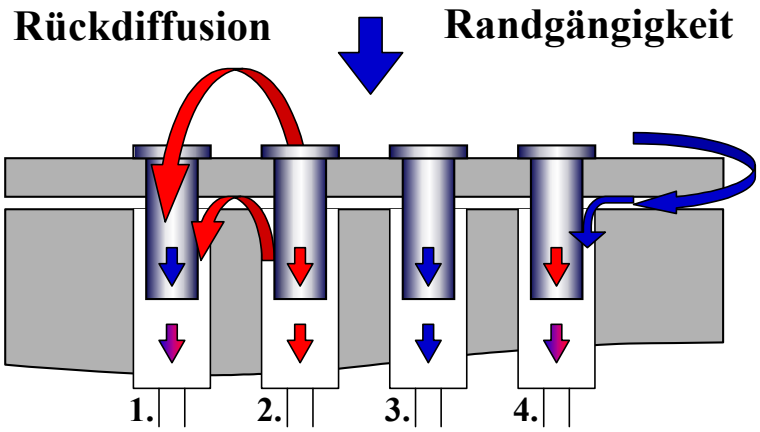


Abbildung 5-5: Prinzip der Rückdiffusion und der Randgängigkeit.

Die Rückdiffusion kann durch Einsetzen einer leeren Probenhalterung in eine Katalysatoraufnahme überprüft werden, wobei das Vorhandensein von Kohlendioxid auf dieser Position auf Rückdiffusion schließen läßt.

Die Einsetzplatte und die Grundplatte der Probenhalterung wurden aus Messing hergestellt und wie in Abbildung 5-6 gezeigt in der Apparatur plaziert.

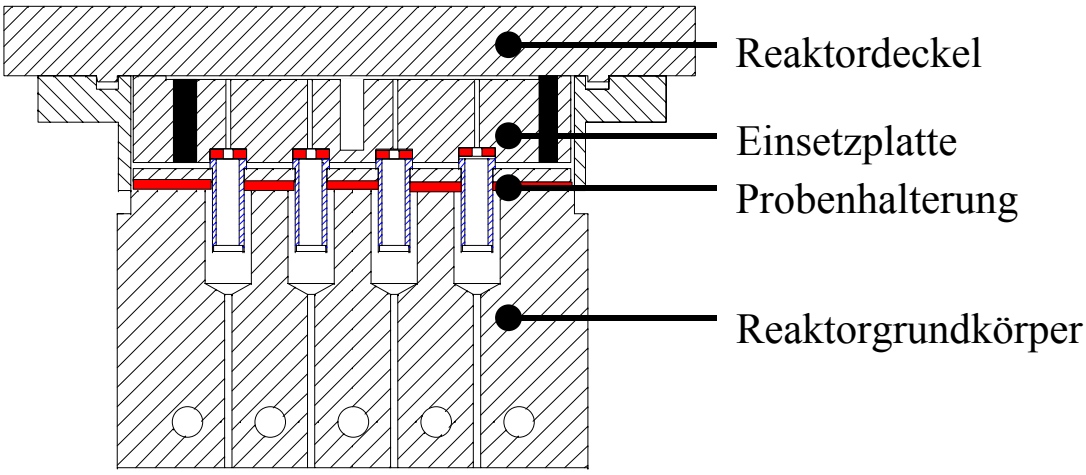


Abbildung 5-6: Plazierung der Einsetzplatte und der Probenhalterung in den Reaktor.

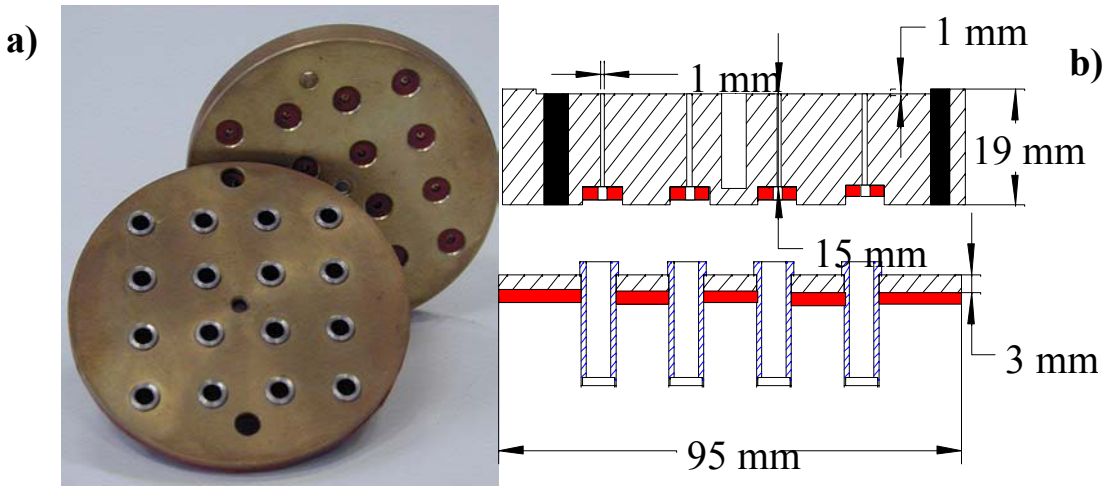


Abbildung 5-7: a) Fotografie der Probenhalterung und der Einsetzplatte und b) schematische Zeichnung mit Details.

Die Einsetzplatte weist 1 mm Bohrungen auf der Oberseite auf, diese sollen für eine schnellere Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes sorgen und eine Rückdiffusion verhindern. Die Lineargeschwindigkeiten ändern sich bei einem Volumenstrom von 12,5 ml min^{-1} von 954,9 m h^{-1} in den 1 mm Bohrungen der Einsetzplatte auf 38,2 m h^{-1} über der Katalysatorschüttung (5 mm), also um den Faktor 25. Die Länge dieser Kanäle beträgt 15 mm. Eine Abschätzung der Rückdiffusion über Einstein-Smoluchowski $R = \sqrt{2D\Delta}$ mit R = zurückgelegte Strecke, D = Diffusionskoeffizient [cm^2 s^{-1}] und Δ = Diffusionszeit [s] und abgeschätzter Diffusionskoeffizient von CO/Luft mit 0,290 cm^2 s^{-1} nach[1] ergaben eine mittlere zurückgelegte Strecke von 0,18 cm. Der Vergleich der zurückgelegten Strecke mit der Länge der Bohrungen von 1,5 cm in der Einsetzplatte zeigt, daß eine Rückdiffusion vermieden werden sollte. Die Einsetzplatte wird durch den erhöhten Rand mittels Deckel nach unten gepreßt und sitzt plan auf der Probenhalterung auf. Die Probenhalterung besteht aus einer 3 mm dicken Messingplatte mit einem Aussendurchmesser von 95 mm. In der Messingplatte sind 16 Stahlhülsen (siehe Kapitel 5.1.3.1) mit jeweils einem Volumen von 0,36 ml eingepaßt. Am Ende ist jede der 16 Stahlhülsen mit einer Edelstahlsinterfritte mit einer mittleren Porenweite von 10 µm verschlossen. Die Dichtungen auf Siliconbasis (in Abbildung 5-7 rot dargestellt) am Übergang der Einsetzplatte zur Probenhalterung sowie die Silicondichtung an der Unterseite der Probenhalterung zum Reaktorboden verhindern das Auftreten der Randgängigkeit. Das Reaktionsgas wird vollständig über das Katalysatorbett geleitet. Eine Rückdiffusion ist bei Benutzung der Einsetzplatte nicht

mehr feststellbar, der Umsatz in einer Katalysatoraufnahme ohne Katalysator beträgt null Prozent.

5.1.1.3 Leeraktivität

Um die Leeraktivität zu bestimmen, wurde die Apparatur bei 60 °C, 100 °C und 200 °C mit leeren Probenhalterungen vermessen. Eine Referenzmessung mit Quarzsand als Schüttgut wurde bei 61 °C durchgeführt.

Es wurde bis zu einer Temperatur von 200 °C kein meßbarer Umsatz festgestellt. Quarzsand als Schüttgut wies bei 61 °C keine katalytische Aktivität auf.

5.1.1.4 Temperaturverteilung im Testreaktor

Zur Feststellung der Temperaturverteilung im Testreaktor wurde die Probenhalterung jeweils mit einer Schüttung von 100 mg SiO_2 (1000 - 500 µm) gefüllt und mit der Einsetzplatte in den Reaktor plaziert. Die Temperatur in der Siliziumdioxidschüttung wurde mit einem feinen Thermoelementkabel gemessen. Dieses wurde durch den gemeinsamen Gaseinlaß und durch die jeweilige Bohrung der Einsetzplatte in die entsprechende Position (B3 oder D1) geführt. Es wurde unter einem Gasstrom (synthetische Luft) mit einem Volumenstrom von 18,75 ml min^{-1}, dies entspricht einer Raumgeschwindigkeit von 11250 ml $h^{-1}g^{-1}_{(Katalysator)}$, gemessen. Das in Abbildung 5-8 dargestellte Diagramm stellt die Katalysatortemperatur in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur dar. Es wurden im Rahmen der Meßungenauigkeit nur Temperaturunterschiede von ± 1 °C zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen festgestellt.
Der Temperaturunterschied zwischen Reaktortemperatur und Katalysatortemperatur betrug bis einschließlich 197 °C nur 7 °C. Diese Abweichungen müssen bei den Messungen berücksichtigt werden, um die exakte Temperatur der Katalysatorschüttung mittels der Formel $T_{Katalysator}$= 0,9667 $T_{Reaktor}$ + 0,2865 zu berechnen. Die exakte

Temperatur der Katalysatorschüttung unter realen Meßbedingungen kann aber so nicht ermittelt werden, da es sich bei der CO-Oxidation um eine exotherme Reaktion handelt.

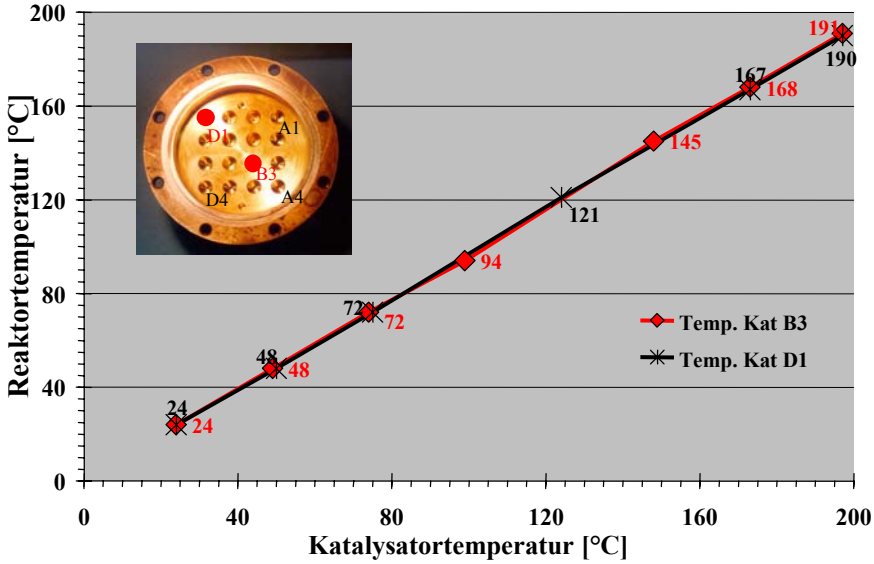


Abbildung 5-8: Gemessene Temperatur des Reaktors und der gefüllten Probenhalterung in Katalysatoraufnahme B3 und D1.

Der verwendete apparative Aufbau erlaubt nicht die Messung der Temperatur der Katalysatorschüttung unter Katalysebedingungen, da nur das Messen der Reaktorblocktemperatur möglich ist.

Technische Modifikationen wären ohne weiteres durchführbar, um jede Katalysatorschüttung mit einem eigenen Thermoelement zu versehen. Hierauf wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Der große Messinggrundkörper und die Heizpatronen im Deckel und Grundkörper sowie deren räumliche Anordnung sorgen für eine homogene Temperaturverteilung.

5.1.1.5 Strömungsgeschwindigkeiten

Bei der Prüfung der Katalysatoren wurde durch Messung des Volumenstroms des Reaktionsgases mit einem elektronischen Massendurchflußmesser (*BRONKHORST*, *F-111C-HA-33V*) vor dem Analysator eine zu große Strömungsgeschwindigkeit für jede Aufnahme festgestellt. Idealerweise sollte das durchströmende Reaktionsgas an allen Katalysatoraufnahmen die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Dies wäre bei einem Gesamtgasstrom von 200 ml min^{-1} genau 12,5 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme. Bei

allen Tests wurde der Volumenstrom hinter dem Analysator gemessen. Die Volumenströme durch jede Katalysatoraufnahme lagen bei 14,2 ± 1,7 ml min^{-1}. Die gemessene Strömungsgeschwindigkeit war bei allen Katalysatoraufnahmen, mit Ausnahme der Katalysatoraufnahme A2, in etwa gleich. Die Katalysatoraufnahme A2 wies zu jeder Zeit eine zu niedrige Strömungsgeschwindigkeit auf. Dieses zeigt auch die hohe Abweichung von bis zu 3 ml min^{-1} zu einer niedrigeren Strömungsgeschwindigkeit in Katalysatoraufnahme A2 in einigen Meßreihen. Wenn man diesen Ausreißer nicht in Betracht zieht, so schwanken die Strömungsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen (ohne A2) um maximal ± 1,0 ml min^{-1}. Daraus resultiert ein maximaler relativer Fehler von sieben Prozent, in den meisten Fällen ist der relative Fehler sogar um den Faktor 2 kleiner. Der Unterschied der Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatoraufnahmen, die auf die Abgasleitung geschaltet sind, ist nicht meßbar. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit durch jede dieser 15 Katalysatoraufnahmen beträgt in etwa 12,4 ml min^{-1}.

Der Grund für die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in der Leitung zum Analysator ist der unterschiedliche Strömungswiderstand der Abgasleitung und der Analysatorleitung. In der Analysatorleitung ist der Strömungswiderstand durch den Analysator und den Massendurchflußmesser größer, so daß das Reaktionsgas bevorzugt durch die Abgasleitung strömt. Zur Erhöhung und zur Regelung des Strömungswiderstandes in der Abgasleitung wurde ein *SWAGELOK*-Feinregelventil eingebaut. Die Einstellung dieses Strömungswiderstandes mußte sehr exakt erfolgen, da schon kleine Änderungen im Strömungsquerschnitt einen Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit des zu messenden Kanals haben. In den vorliegenden Messungen wurde der Strömungswiderstand in der Abgasleitung zu niedrig eingestellt, so daß mehr Reaktionsgas durch die Analysatorleitung strömte.

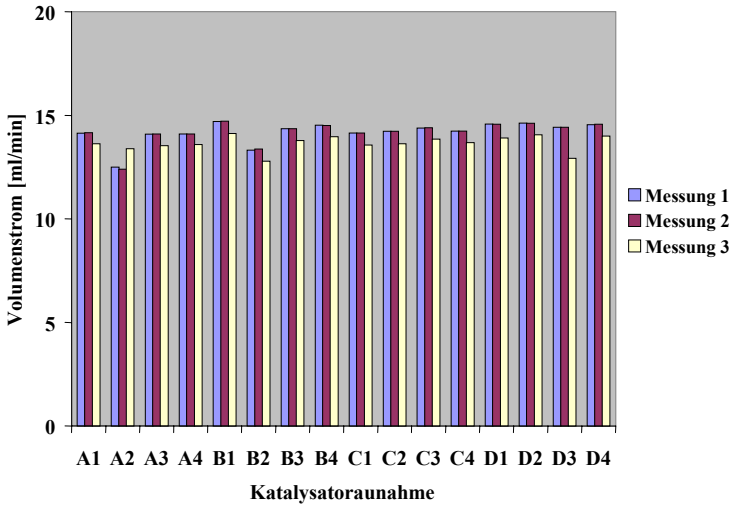


Abbildung 5-9: Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors.

Wie Abbildung 5-9 zeigt, liegt bei der dritten Meßreihe eine kleinere Strömungsgeschwindigkeit vor. Dies wurde durch die Änderung des Strömungswiderstandes im *SWAGELOK*-Feinregelventil hervorgerufen. Erschwerend kam hinzu, daß in einigen Meßreihen in einzelnen Katalysatoraufnahmen zusätzlich geringere Strömungsgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Dieses Phänomen trat bei allen Katalysatoraufnahmen in unregelmäßigen Abständen auf. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde stets wieder die normale Strömungsgeschwindigkeit registriert. Eine Ursache für diese Schwankungen konnte nicht ermittelt werden. Durch diese Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit ist aber eine genauere Regelung des Volumenstroms bei jeder Katalysatoraufnahme nötig, um eventuell auftretende Abweichungen auszuschließen. Diese Feinjustierung des Volumenstroms zum Analysengerät erfolgt mittels eines elektronischen Massendurchflußreglers der Firma *BRONKHORST* Typ *F-201D-FA-33V*. Dieser Massendurchflußregler benötigt einen Druckunterschied von 0,075 bar. Der Eingangsdruck von 1,1 bar wird auch auf der Abgasleitung mittels *SWAGELOK*-Feinregelventil eingeregelt und mittels Federmanometer kontrolliert.

Kalibriert ist dieser Massendurchflußregler auf 30 ml min^{-1} eines Gas aus 1 Vol % CO in Luft bei einem anliegenden Eingangsdruck von 1,1 bar und einem Ausgangsdruck von 1,025 bar. Mit Hilfe dieses Massendurchflußreglers werden eventuelle Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeiten ausgeschlossen und die Strömungsgeschwindigkeiten feinjustiert, so daß alle Katalysatoren unter nahezu

identischen Flußbedingungen vermessen werden und eine genaue Kontrolle der Raumgeschwindigkeit gewährleistet ist.

5.1.1.6 Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme

Um einen Einfluß der einzelnen Katalysatoraufnahme auf den gemessenen katalytischen Umsatz auszuschließen, wurde in jede Katalysatoraufnahme jeweils die gleiche Menge des gleichen Katalysators eingewogen.

In Abbildung 5-10 ist der gemessene CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme gezeigt. Es ist kein signifikanter Unterschied in den Umsätzen der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatoraufnahmen feststellbar. Der Umsatz in den verschiedenen Bohrungen bei gleichem Katalysator (1% Pt/TiO_2) unterscheidet sich um nicht mehr als ± 5 %. Der Mittelwert des Umsatzes aller 16 Katalysatoren beträgt 40,3 % mit einer Standardabweichung von ± 2,2 % entsprechend einem relativem Fehler von ± 5,4 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 36 % in Position A1, der maximale Umsatz wurde in Position D4 mit 44 % gemessen. Die Abweichungen der Umsätze bei Verwendung des gleichen Katalysators beruhen auf dem apparativen Meßfehler des IR-Gasanalysators, auf Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, auf Einwaagefehlern und Unterschieden in der Schüttung. Die Reproduzierbarkeit dieses katalytischen Tests war in verschiedenen Versuchen besser als 5 %.

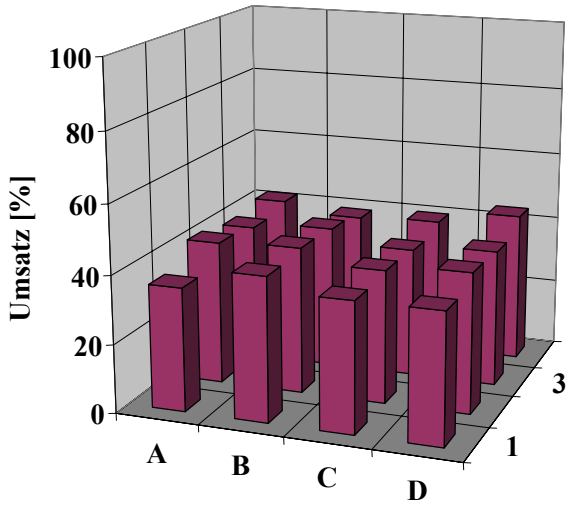


Abbildung 5-10: Paralleler Test von 16 identischen Pt/TiO_2 Katalysatoren, Umsatz [%] an CO_2.

Die Messungen zur Zuverlässigkeit des Systems wurden alle unter Bedingungen durchgeführt, bei denen die Umsätze wesentlich geringer als 100 % waren, da bei 100 % Umsatz keine Aktivitätsunterschiede meßbar sind. In Abbildung 5-11 ist die entsprechende Temperatur-Umsatzkurve des gleichen Katalysators im konventionellen Reaktor gezeigt.

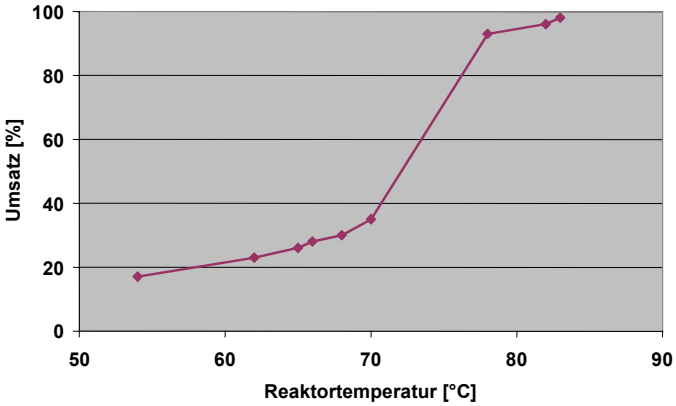


Abbildung 5-11: Temperatur-Umsatzkurve eines 1 % Pt/TiO_2 Katalysators, Umsatz [%] CO zu CO_2 (gemessen in der konventionellen Apparatur, 200 ml min^{-1}, 1 Vol % CO in synthetischer Luft, 600 mg Probe).

Wie man erkennen kann, wurden die parallelen Tests der 16 identischen Katalysatoren (Abbildung 5-10) bei Bedingungen durchgeführt, die im steilen Anstiegsbereich der Zündkurve liegen. Geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen würden dort zu großen Umsatzunterschieden führen. Die Tatsache, daß selbst unter diesen Bedingungen fast gleiche Umsätze beobachtet werden, spricht für die Qualität der Daten und eine Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme.

5.1.1.7 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde mit Katalysatormaterial aus einem einzigen Syntheseansatz durchgeführt. Beim Katalysator handelt es sich um 1 % Pt/TiO_2. Die Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Tagen unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Jeweils 46 mg Katalysator wurden mit einer Splitfraktion von 1000-500 µm verwendet. Als Standard-Reaktionsgas wurde 1 Vol % CO in Luft eingesetzt, wobei die Gasgeschwindigkeit 250 ml min^{-1} (15,6 ml min^{-1} pro

Katalysatorbett) betrug. Hierdurch wurde eine einheitliche Raumgeschwindigkeit von 20000 $ml \cdot h^{-1} g^{-1}_{(Katalysator)}$ erhalten.

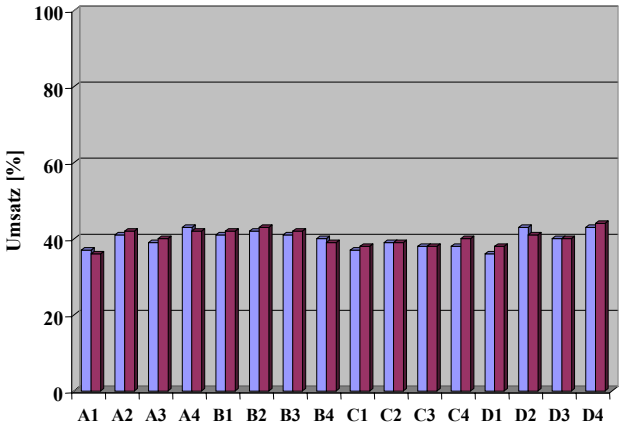


Abbildung 5-12: Reproduktion der katalytischen Tests zur CO-Oxidation an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors. Katalysator: 1 % Pt/TiO_2, 1 Vol % CO in Luft, 70 °C, 20000 ml $h^{-1} g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Wie aus Abbildung 5-12 ersichtlich, konnten die Umsätze an jeder Katalysatoraufnahme reproduziert werden. Die Umsätze variieren in fast allen Fällen nur um ± 1 %, was auch dem Meßfehler des IR-Gasanalysators entspricht. In Position C4 und D1 variieren die Umsätze um ± 2 %. Die Schwankungen zwischen den Aufnahmen werden auf die apparativen und experimentellen Fehler zurückgeführt, wie sie in Kapitel 5.1.1.6 schon erwähnt wurden.

5.1.1.8 Katalytische Untersuchungen zur CO-Oxidation

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität der Goldkatalysatoren wurde bei vier unterschiedlichen Temperaturen, nämlich 25 °C, 70 °C, 125 °C und 180 °C, durchgeführt, um nicht nur die bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren, sondern auch die Zündtemperatur der weniger aktiven Materialien zu ermitteln.

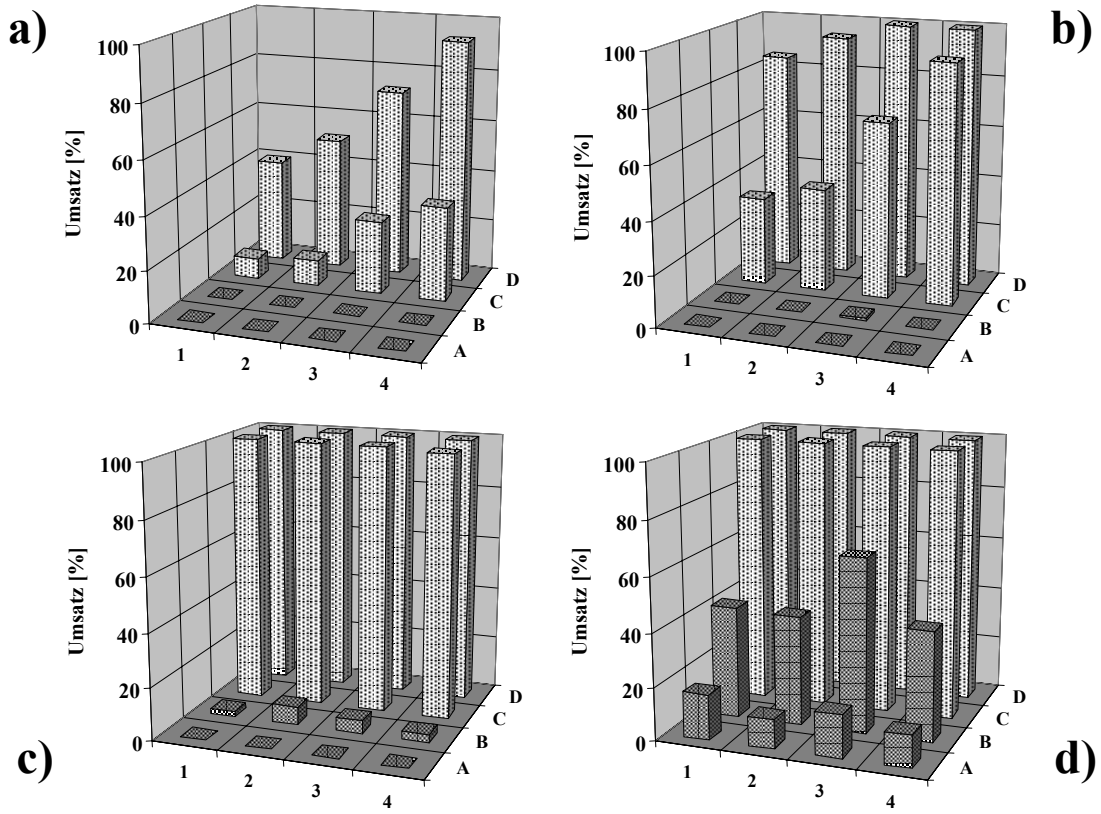


Abbildung 5-13: Paralleler Test von Au/Co_3O_4 Katalysatoren. Die beiden vorderen Reihen: Katalysatoren, die nach dem Calcinieren nicht gewaschen worden waren. Die hinteren Reihen: gewaschene Katalysatoren. Au-Gehalt von links nach rechts und von vorne nach hinten für die zwei Katalysatorsätze: 0,4 Gew %, 1,0 Gew %, 1,6 Gew %, 3,4 Gew %, 6,4 Gew %, 9,8 Gew %, 12,3 Gew %, 26,0 Gew %, $T_{Reaktor}$ = 25 °C (a), 70 °C (b), 125 °C (c), 180 °C (d).

Abbildung 5-13 zeigt die Aktivität einer Katalysatorbibliothek für die Oxidation von CO. Die Bibliothek besteht aus Au/Co_3O_4 Katalysatoren mit verschiedenen Goldgehalten (0,4 - 26,0 Gew %). Die Hälfte der Katalysatoren wurde nach der Calcinierung einem zweiten Waschschritt (in Abbildung 5-13 jeweils die Reihe C und D) unterzogen, die andere Hälfte wurde direkt in der Katalyse eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß die acht Katalysatoren, die nach der Calcinierung gewaschen worden waren, schon bei Raumtemperatur aktiv sind. An den Katalysatoren, die ohne

zweiten Waschschritt verwendet wurden, setzt die Oxidation von CO erst ab einer Temperatur von 125 °C oder höher ein. Der zweite Waschschritt nach der Calcinierung ist daher entscheidend, um während der Synthese eingebrachte Katalysatorgifte zu entfernen. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die Au-Gehalte der Katalysatoren bestimmt. Mit Hilfe der Au-Gehalte und der Daten des katalytischen Testes konnte gezeigt werden, daß die Aktivität der Katalysatoren für die CO Oxidation mit steigendem Au-Gehalt der Katalysatoren zunimmt. Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen deuten auf eine breite Partikelgrößenverteilung hin, mit Goldpartikeln zwischen 2 und 200 nm. Der Katalysator mit der höchsten katalytischen Aktivität weist sehr große Goldpartikel von 60 - 200 µm auf, wobei allerdings nicht auszuschließen ist, daß auch Partikel mit Größen unterhalb der Nachweisgrenze der transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen vorliegen.

5.1.1.9 Vergleich der katalytischen Ergebnisse aus dem Parallel-Reaktor mit einem konventionellen Laborreaktor

Drei der Katalysatoren, deren Aktivität bei Raumtemperatur niedrig ist, jedoch bei höheren Temperaturen zunimmt, wurden zusätzlich in einem konventionellen Festbettreaktor getestet.

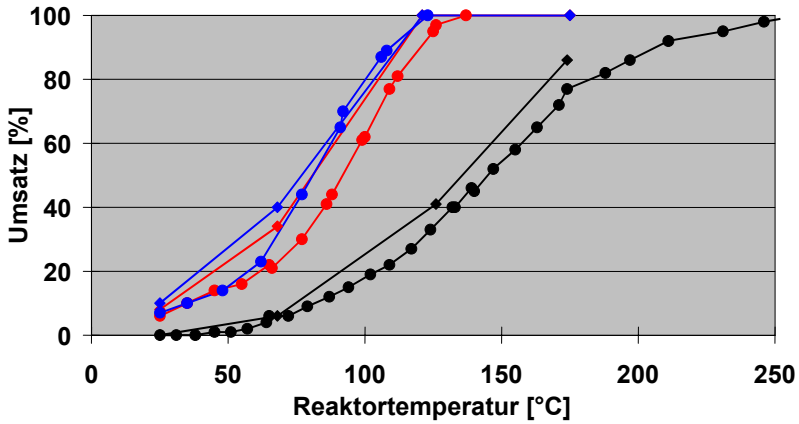


Abbildung 5-14: Vergleich der Temperatur-Umsatzkurven für Parallelreaktor und konventionellen Reaktor in der CO-Oxidation an drei unterschiedlichen Katalysatoren.

Materialien mit mittlerer Aktivität erlauben den aussagekräftigsten Vergleich zwischen dem parallelen und dem konventionellen System, da die gesamten Temperatur-

Umsatzkurven verglichen werden können. Wie aus Abbildung 5-14 hervorgeht, unterscheiden sich die Zündkurven, die im parallelen und konventionellen Reaktor gemessen wurden, um höchstens 10 °C pro Meßpunkt. Dies zeigt, daß mit dem parallelen System zuverlässige katalytische Daten gewonnen werden können.

5.1.1.10 Zusammenfassung

Die Apparatur weist im betreffenden Temperaturbereich keine Leeraktivität auf und eine homogene Temperaturverteilung liegt vor.

Als problematisch erwiesen sich im ersten Prototyp die Rückdiffusion, die Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme, das Vorbeiströmen um die Probenhalterung und unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten in den unterschiedlichen Kanälen.

Durch die Konstruktionen der Einsetzplatte und der Probenhalterung wurden die Probleme der Rückdiffusion, die Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme und das Vorbeiströmen des Gasstromes am Katalysatorbett vollständig gelöst. Durch den Einbau eines elektronischen Massendurchflußreglers konnten unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten in der jeweils analysierten Position vermieden werden, so daß gleiche Raumgeschwindigkeiten während der Analyse garantiert werden können.

Die Reproduzierbarkeit der katalytischen Tests war in verschiedenen Versuchen besser als 5 %, in den meisten Fällen sogar im Rahmen der Meßungenauigkeit des benutzten Analysegerätes.

Im parallelen Teststand werden katalytische Daten gewonnen, die den Daten entsprechen, die in einem konventionellen Teststand gemessen werden.

Der Teststand kann im normalen Laborbetrieb ohne Einbußen in der Qualität der katalytischen Daten eingesetzt werden und beschleunigt die Testung der Katalysatoren um den Faktor 15.

5.1.2 Weitere Parallelreaktoren für verschiedene Reaktionen

Basierend auf den Erfahrungen mit dem ersten Reaktor wurden zwei weitere 16fach Parallelreaktoren gebaut und geringfügig modifiziert. Diese Reaktoren werden einerseits für Untersuchungen der Kohlenmonoxid-Oxidation von T. Johann[2] und andererseits für die Isomerisierung von Alkanen von O. Busch[3] eingesetzt. Diese Reaktoren unterstützen die Entwicklung von neuen Analysenmethoden für "High-Throughput"-Systeme.

5.1.2.1 Beschreibung der verbesserten 16fach Parallelreaktoren

Der wesentliche Unterschied zum ersten Reaktor liegt zunächst darin, daß der Reaktor nur noch aus zwei Teilen, nämlich dem Messinggrundkörper und einem Messingdeckel besteht. Wie die Abbildung 5-15 zeigt, wurde auf den V2A-Stahlzwischenring verzichtet, da der Grundkörper aus einem Messingblock gefertigt wurde. Dies hat den Vorteil, daß die Fertigung erleichtert wurde, zum anderen konnten anfängliche Dichtungsschwierigkeiten zwischen dem V2A-Zwischenstahlring und dem Messinggrundkörper durch eine Schweißnaht behoben werden. Es wird auch eine bessere Wärmeleitung zwischen Deckel und Grundkörper erwartet, da Messing ein besserer Wärmeleiter als Edelstahl ist, was zudem die Temperaturhomogenität weiter verbessern soll.

Abbildung 5-15: a) Fotografie des Reaktorgrundkörpers und b) Blick in den Reaktor.

Die anderen Merkmale des "neuen" Reaktormoduls liegen in den etwas veränderten Dimensionen der Katalysatoraufnahmen und dem veränderten Dichtungssystem. Das Grundkonzept, basierend auf den Erfahrungen mit dem ersten Reaktor, wurde beibehalten. Die Eigenschaften entsprechen weitestgehend den in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Eigenschaften.

5.1.2.2 Änderungen in den Dimensionen

Wie man aus Abbildung 5-16 entnehmen kann, entsprechen die äußeren Maße des Grundkörpers von 102 mm in der Breite und von 60 mm in der Höhe genau denen des im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktors. Die wesentlichen Abweichungen liegen bei den Katalysatoraufnahmen vor. Wie man aus Abbildung 5-17 sehen kann, weisen die Katalysatoraufnahmen zwar die gleiche geometrische Anordnung (4x4 Matrix) mit dem gleichen Abstand von 18 mm auf, haben jedoch einen Durchmesser von 8 mm mit einer Tiefe von 37 mm. Die lichte Weite auf der Reaktoroberseite beträgt 95 mm anstatt 97 mm. Dies sollte aber keinen Einfluß auf die Eigenschaften des Reaktors haben. Diese Änderung der Weite ist auf Konstruktions- und Fertigungsgründe zurückzuführen.

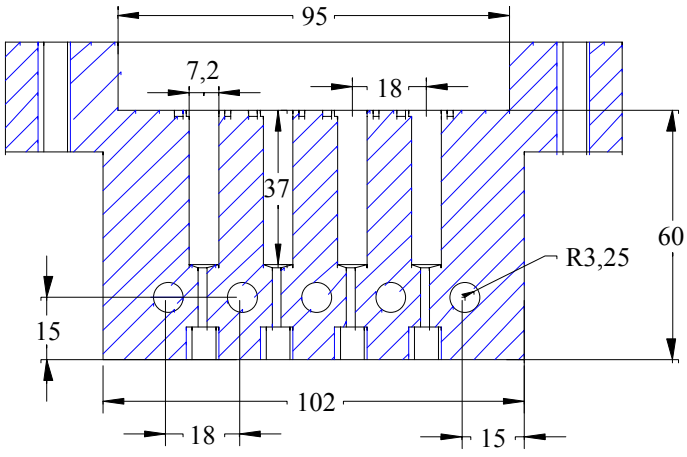


Abbildung 5-16: Schema des Reaktorgrundkörpers mit Bemaßung in mm.

Desweiteren kann man aus Abbildung 5-16 entnehmen, daß die Bohrungen der Heizpatronen einen geringfügig größeren Durchmesser aufweisen und das Zentrum der Bohrungen um 5 mm nach oben versetzt wurde. Der Reaktor besitzt fünf Heizpatronen

im Grundkörper und vier Heizpatronen im Deckel. Die Heizpatronen von der Firma *MKL* besitzen eine Gesamtleistung von 1350 Watt.

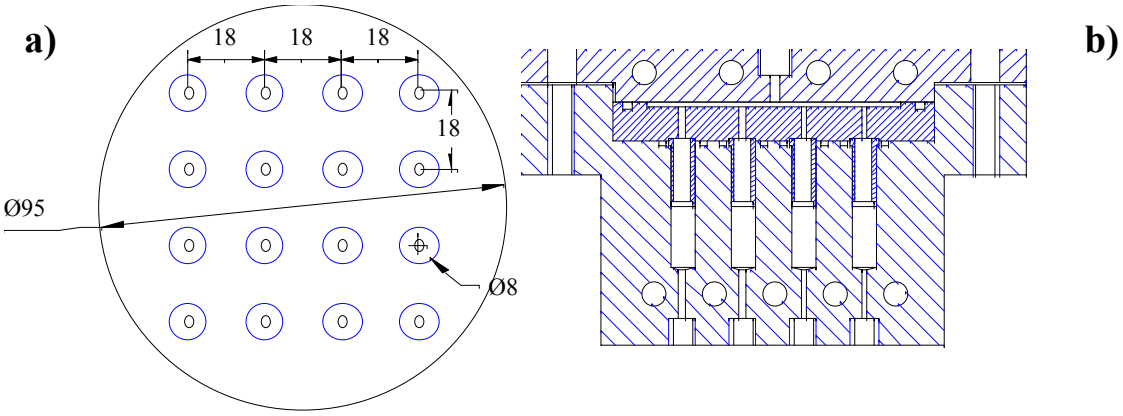


Abbildung 5-17: a) Schemazeichnung des Reaktorgrundkörpers mit Bemaßung in mm von oben und b) Rißzeichnung des zusammengesetzten Reaktors (Reaktorgrundkörper, Katalysatorpatronen, Einsetzplatte und Deckel).

5.1.2.3 Änderungen an der Probenhalterung und den Katalysatorpatronen

Die wesentliche Änderung an der Probenhalterung besteht darin, daß die Katalysatorpatronen nicht mehr miteinander mit einer Messingplatte verbunden sind. Es werden nun einzelne Stahlhülsen verwendet. Dies hat den Vorteil, daß das Befüllen und Entleeren und der Austausch der Katalysatorpatronen vereinfacht wird, allerdings wird auch die Möglichkeit des Vertauschens von Katalysatorpatronen und damit des Vertauschens der Katalysatoren stark erhöht. Weiterhin ist die Gefahr des Verschüttens der Katalysatoren durch das Umfallen von einzelnen Katalysatorpatronen gegeben. Es wurden die gleichen Stahlhülsen, wie sie in Kapitel 5.1.2.2 und Kapitel 5.1.3.1 näher beschrieben sind, verwendet.

In Abbildung 5-18 sind die Details der Veränderungen des Dichtungskonzepts dargestellt. Diese Änderungen beruhen auf den Erfahrungen des ersten Reaktors und berücksichtigen die Probleme der Randgängigkeit und der Rückdiffusion.

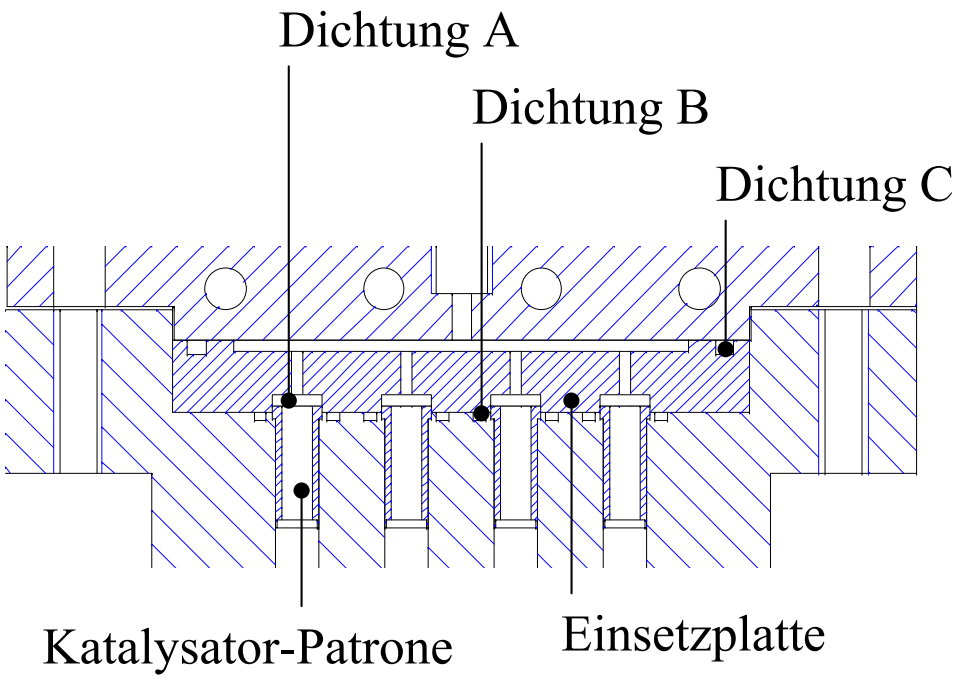


Abbildung 5-18: Detailzeichnung des modifizierten Dichtungskonzepts.

Dichtung A verhindert die in Kapitel 5.1.1.2 beschriebene Randgängigkeit. Die Dichtungen sitzen zwischen dem oberen Rand der Katalysatorpatrone und der Einsetzplatte, dies sorgt für das vollständige Durchströmen des Katalysatorbettes. Bei Dichtung B handelt es sich jetzt um 16 einzelne O-Ringe auf Siliconbasis an Stelle einer Flächendichtung. Diese Dichtung soll einen möglichen Queraustausch von Gasströmen (Rückdiffusion, siehe Kapitel 5.1.1.2 - Abbildung 5-5) zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen unterhalb der Einsetzplatte verhindern.

Dichtung C dichtet zwischen Deckel und Reaktorblock. Im Unterschied zum Grundkonzept handelt sich nicht mehr um eine Quetschdichtung aus Graphit, sondern es wird jetzt ein O-Ring auf Siliconbasis verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die Dichtstelle vom Reaktorgrundkörper auf die Einsetzplatte übertragen wird. Dies verhindert ein Vorbeiströmen um die Einsetzplatte, wie es in Abbildung 5-5 beschrieben ist und dichtet den Reaktionsraum gegen die Atmosphäre ab. Dies ist auf Grund der verwendeten Dichtungsmaterialien auf Siliconbasis allerdings nur bei Reaktoren möglich, deren Einsatztemperatur nicht zu hoch liegt.

5.1.3 Methan-Oxidation

5.1.3.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Der Reaktor besteht aus mehreren Teilen: einem Reaktorgrundkörper, der sich wiederum aus vier Teilen zusammensetzt: Reaktordeckel, Katalysatorpatronen und Einsetzplatte, wie die Rißzeichnung in Abbildung 5-19 zeigt. Alle Teile sind aus V4A-Stahl (1.4571) gefertigt.

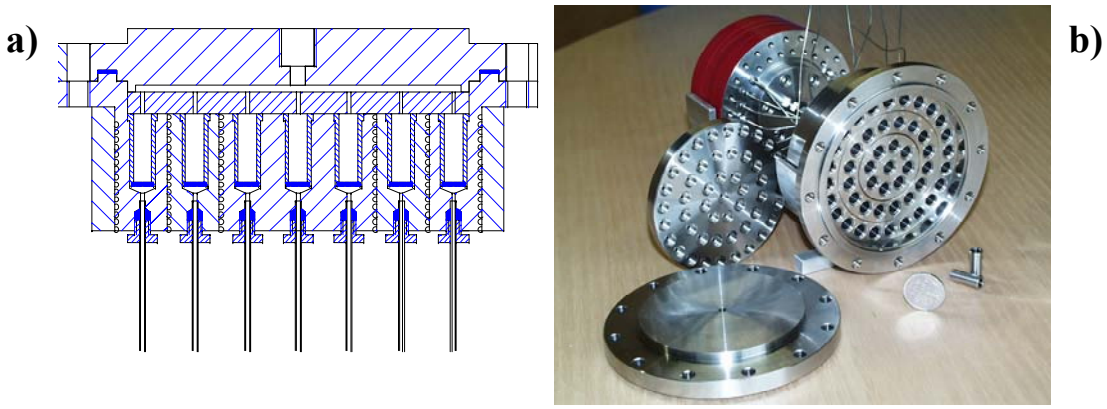


Abbildung 5-19: a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor mit Reaktorgrundkörper, Einsetzplatte, Reaktordeckel und zwei Katalysatorpatronen. Im Vordergrund ein 1-DM-Stück als Größenvergleich.

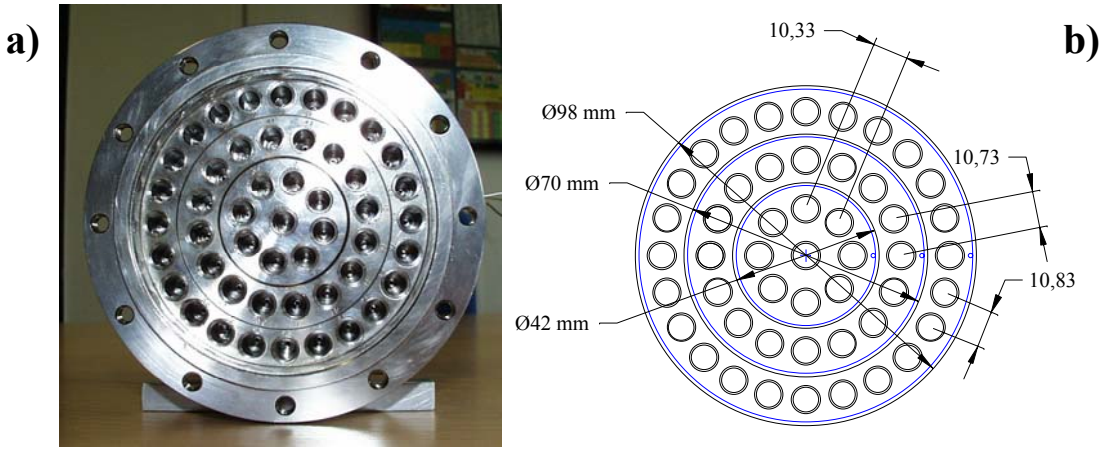


Abbildung 5-20: a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm.

Die Vorteile der Apparatur sind die selben des in Kapitel 5.1.1.1 beschriebenen 16fachen Teststandes. Folgende Unterschiede sind vorhanden:

1. Der Reaktor bietet die Möglichkeit, 49 Katalysatoren in einer konzentrischen kreisförmigen anstatt einer quadratischen 4x4 Matrix (Abbildung 5-20) mit etwa gleich großen Dimensionen in einem Testlauf parallel zu testen.

2. Die Abmessungen des Reaktorgrundkörpers (110 mm x 33 mm) sind mit den Abmessungen des 16fachen Parallelreaktors (102 mm x 60 mm) vergleichbar.

3. Die Temperatur des Teststandes lag zuerst bei maximal 450 °C und ist nach Modifizierungen variabel von Raumtemperatur bis maximal 550 °C Reaktionstemperatur.

Die genauen Abmessungen des Reaktorgrundkörpers sind aus den Rißzeichnungen in Abbildung 5-21 und dem Aufblick in Abbildung 5-20 zu entnehmen. Um einen möglichst kleinen Aufbau und eine homogene Wärmeverteilung zu gewährleisten, wurde eine konzentrische Anordnung der Heizleiter und der Katalysatoraufnahmen gewählt. Die Windungen auf den äußeren Seiten der Teile A-C dienen zur Aufnahme und Führung der Heizleiter (*SIEMENS*, Typ *NC-1*, 90 W/m). Der Abstand zwischen den Heizleitern und den Katalysatoraufnahmen ist in allen Fällen, außer der zentralen Position (Mittelbohrung), identisch und beträgt 3 mm. Die 49 Katalysatoraufnahmen verteilen sich folgendermaßen auf die einzelnen Bauteile.
Teil A weist die zentrale Katalysatoraufnahme sowie acht weitere Katalysatoraufnahmen in Kreisanordnung auf. Teil B besitzt 16 kreisförmig angeordnete Katalysatoraufnahmen und Teil C schließlich 24 Katalysatoraufnahmen. Teil D ist ein Stützring und ein Schutz für die äußere Heizleiterwicklung.
Der Abstand der einzelnen Katalysatoraufnahmen in den unterschiedlichen Bausegmenten ist nicht identisch. Die Rißzeichnung in Abbildung 5-20 stellt die Unterschiede dar. Im inneren Kreis (Teil A) haben die Katalysatoraufnahmen einen Abstand von 10,33 mm, im mittleren Kreissegment (Teil B) einen Abstand von 10,73 mm und im äußeren Reaktormodul (Teil C) einen Abstand von 10,83 mm.
In Teil C ist der Flansch erkennbar, auf den der Reaktordeckel aufgesetzt wird. Die Gesamthöhe des Reaktorgrundkörpers mit Reaktordeckel beträgt 54 mm und die Gesamtbreite 128 mm.

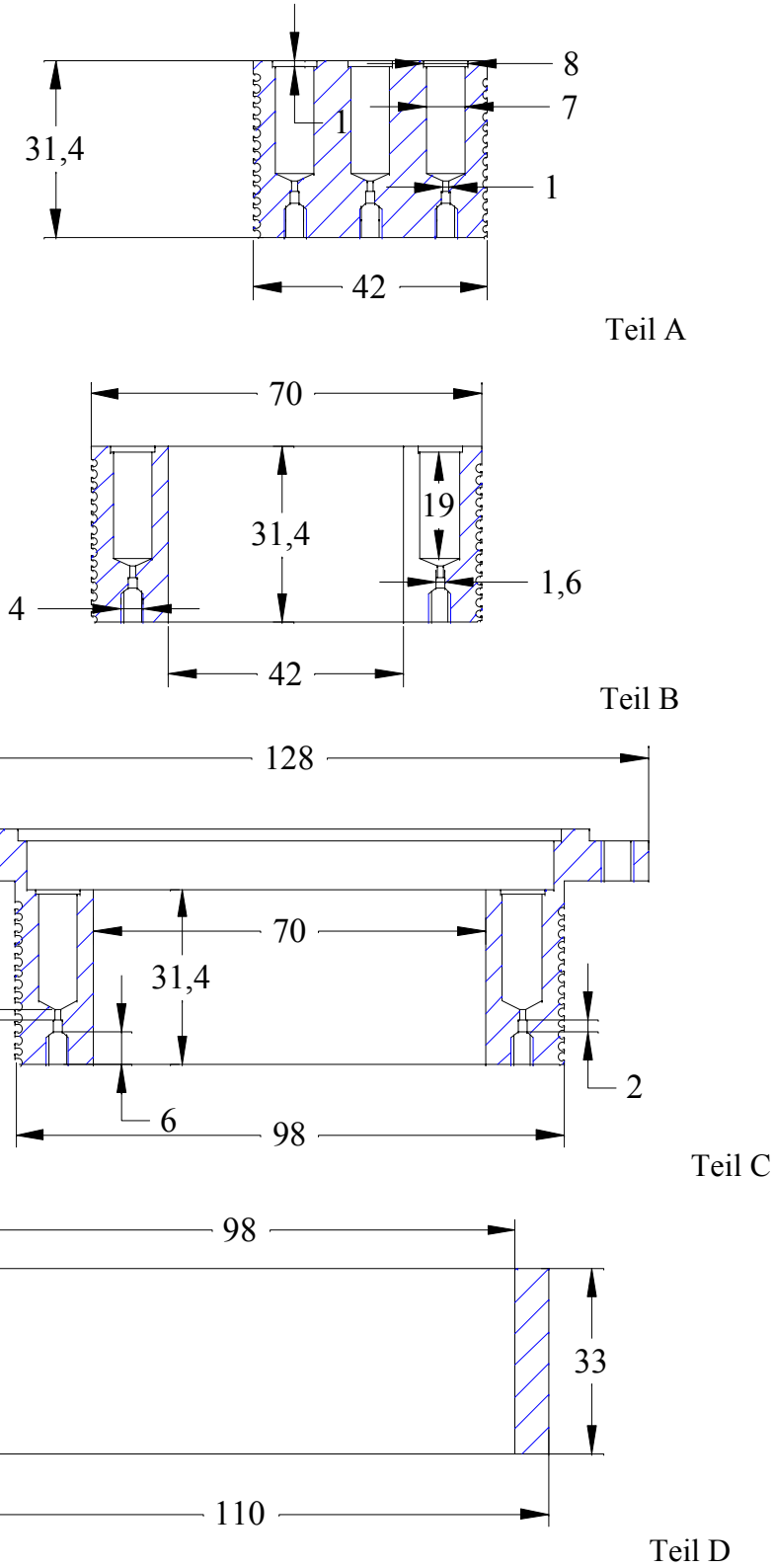


Abbildung 5-21: Seitliche Rißzeichnungen des Reaktorgrundkörpers mit allen Maßen in mm bestehend aus den vier Teilen A-D.

Alle vier Bauteile werden nacheinander, beginnend mit Teil A und B, ineinander gesteckt und zusammengeschrumpft, indem das innere Teil gekühlt und das äußere Reaktorbauteil erhitzt wird. Durch diesen Prozeß sind alle Teile miteinander fest verbunden und bilden den Reaktorgrundkörper. Dadurch ist eine Demontage des Reaktorgrundkörpers ohne Zerstörung der einzelnen Teile nicht mehr möglich, da alle Teile A-D gerade und nicht konisch ausgearbeitet sind. Dies bedeutet, daß ein Defekt in einem Bauteil oder einer Komponente des Reaktorgrundkörpers zum völligen Ausfall des gesamten Reaktors führen kann.

Die Dichtung zwischen Deckel und Reaktorblock ist eine Quetschdichtung. Eine Graphitdichtung wird in die Nut des Deckels eingelegt und durch den Anpreßring des Reaktorgrundkörpers eingedrückt (Abbildung 5-19).
Damit ein gleichmäßiger Anpreßdruck des Deckels und somit seine Dichtigkeit gewährleistet ist, wird der Deckel mit zwölf gleichmäßig verteilten Schrauben geschlossen (Abbildung 5-20). Der Graphitdichtring muß wegen Verschleißes in regelmäßigen Abständen ausgetauscht werden.

Das Prinzip der Einsetzplatte wurde beibehalten und die Einsetzplatte der Geometrie und den Abmessungen des Reaktors angepaßt. Die Einsetzplatte soll, wie im Vorgängermodell, die bekannten Probleme der Rückdiffusion, Gasverteilung und Randgängigkeit lösen (für Details siehe Kapitel 5.1.1.2). Die Einsetzplatte wurde aus V4A-Edelstahl (1.4571) gefertigt. Der Einbau in den Reaktor ist in Abbildung 5-19 verdeutlicht.

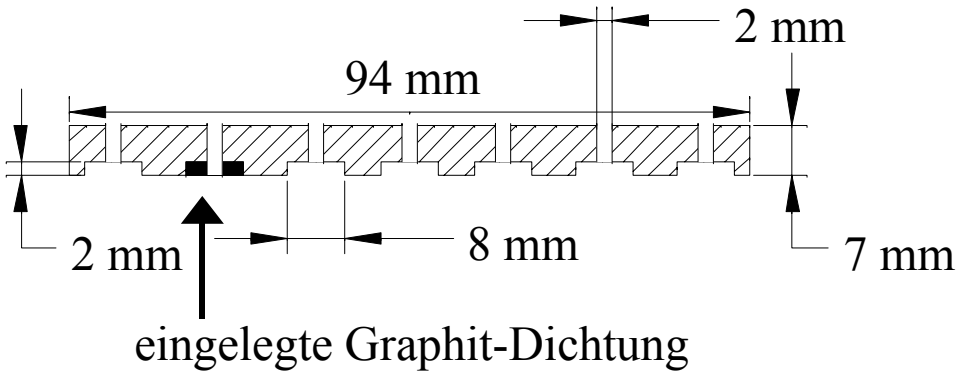


Abbildung 5-22: Schematische Zeichnung der Einsetzplatte und Bemaßung in mm.

Die Einsetzplatte weist 2 mm Bohrungen auf der Oberseite auf. Diese sollen für eine schnellere Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms sorgen und eine Rückdiffusion

verhindern. Die Lineargeschwindigkeiten ändern sich bei einem Volumenstrom von 15,0 ml min^{-1} von 286,5 m h^{-1} in den 2 mm Bohrungen der Einsetzplatte auf 45,8 m h^{-1} über der Katalysatorschüttung (5mm), also um den Faktor 6,3. Die Länge dieser Kanäle beträgt 5 mm. Eine Abschätzung der Rückdiffusion über Einstein-Smoluchowski $R = \sqrt{2D\Delta}$ mit R = zurückgelegte Strecke, D = Diffusionskoeffizient [cm^2 s^{-1}] und Δ = Diffusionszeit [s] und abgeschätzter Diffusionskoeffizient von Ar/CH_4 mit 0,363 cm^2 s^{-1} nach[1] ergaben eine mittlere zurückgelegte Strecke von 0,21 cm. Der Vergleich der zurückgelegten Strecke mit der Länge der Bohrungen von 0,5 cm in der Einsetzplatte zeigt, daß eine Rückdiffusion weitgehend vermieden werden sollte. Die Einsetzplatte wird durch den Anpreßring im Deckel nach unten gepreßt und sitzt auf den Kragen der Katalysatorpatronen auf. Die eingelegten Graphitdichtungen jeder einzelnen Bohrung der Einsetzplatte weisen eine Höhe von 1,9 mm auf. Die Graphitdichtungen haben eine maximale Höhe, so daß die Kragen der Katalysatorpatronen gerade in die Bohrungen der Einsetzplatte einrasten und somit eine Fehlstellung der Einsetzplatte vermieden wird. Versuche mit Graphitdichtungen, die eine niedrigere Höhe hatten, führten zu Randgängigkeit.

Als einzelne Katalysatorpatronen werden Stahlhülsen mit einem Volumen von 0,36 ml verwendet. Am Ende ist jede der Stahlhülsen mit einer Edelstahlsinterfritte mit einer mittleren Porenweite von 10 µm verschlossen. Die Maße und Details der Katalysatorpatrone sind der Abbildung 5-23 zu entnehmen.

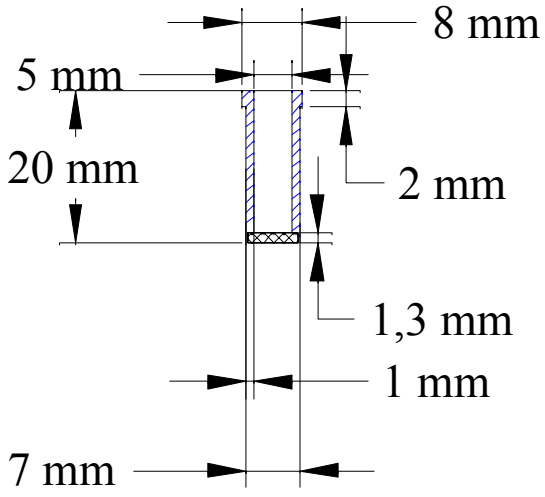


Abbildung 5-23: Schemazeichnung mit Bemaßung der Katalysatorpatrone.

Die Katalysatorpatrone wird in die Katalysatoraufnahme eingesetzt. Der Kragen der Katalysatorpatrone verschwindet zur Hälfte in der Vertiefung der Katalysatorpatrone und ragt nur einen Millimeter über der Oberseite des Reaktorgrundkörpers hinaus. Dies hat zur Folge, daß ein einfaches manuelles Wechseln der Katalysatorpatronen nicht möglich ist. Ein großes Problem stellt die sehr paßgenaue Ausarbeitung der Katalysatoraufnahmen und Katalysatorpatronen dar. Im Rahmen dieser Arbeit verkanteten fünf Katalysatorpatronen so stark, daß ein mechanisches Herausnehmen nicht mehr möglich war. Diese fünf Katalysatorpatronen mußten herausgebohrt werden, was zu einer weiteren Öffnung der Katalysatoraufnahme und zu einem minimal tieferen Absatz am oberen Rand der Katalysatoraufnahme führte. Somit sitzt der Kragen der Katalysatorpatrone etwas tiefer und der Druck der Einsetzplatte auf die Graphitdichtungen fällt geringer aus. Dadurch und durch mehr Raum zwischen Reaktorwand und Katalysatorpatrone trat das Problem der Randgängigkeit (Details siehe Kapitel 5.1.1.2) erneut auf. Dies wurde durch den geringeren Wert des Umsatzes bei bekannten Bedingungen und bekannten Katalysatoren festgestellt. Die Versuche, diesen minimalen Unterschied auszugleichen, mißlangen. Aus diesem Grunde wurden diese Positionen nicht mehr verwendet und mit Splitmaterial zur homogen Flußverteilung verfüllt. So wurde ein Herausbohren der verkanteten Katalysatorpatronen möglichst vermieden. Die festsitzenden Patronen wurden mit einem speziellen System durch Unterdruck entleert und manuell mit Trichter gefüllt. Bei den Katalysatoraufnahmen, die jetzt, nach Abschluß der Arbeit, eine Randgängigkeit aufweisen, handelt es sich um die Nummern: 1, 3, 5, 10, 12, 16, 25, 26, 32 und 37.

Die eingelassenen Katalysatorpatronen und Graphitdichtungen in der Einsetzplatte verhindern das Auftreten der Randgängigkeit. Das Reaktionsgas wird vollständig über das Katalysatorbett geleitet. Eine Rückdiffusion ist bei Benutzung der Einsetzplatte nicht mehr feststellbar, da kein katalytischer Umsatz einer leeren Katalysatorpatrone, die von Patronen mit aktiven Katalysatoren umgeben war, oberhalb der Leeraktivität des Reaktors unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen nachweisbar war.

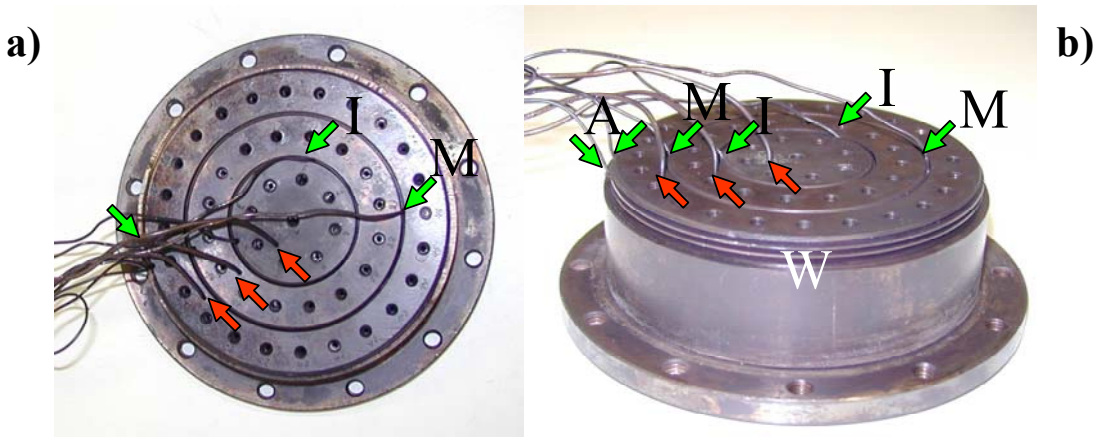


Abbildung 5-24: Fotografie a) von unten und b) von der Seite des Reaktorgrundkörpers. Mit grünen Pfeilen markierte Ein- bzw. Ausgänge der Heizleiter (A=Aussen zwischen Teil C-D, M=Mitte zwischen Teil B-C, I=Innen zwischen Teil A-B) Rote Pfeile markieren die drei Thermoelemente. W markiert die freigelegten Führungen für den äußeren Heizleiter.

Mit der Wahl der verwendeten Heizleiter trat ein weiteres Problem auf. Die verwendeten Heizleiter haben keine kalten Enden, so daß die gesamte Länge der Heizleiter geheizt wird. Diese Tatsache und die aus konstruktionstechnischen Gründen vorgenommene Bündelung der Heizleiter, die an einem Punkt aus dem Reaktorgehäuse austreten, führten zu einer lokalen Überhitzung. Wie man in Abbildung 5-24 erkennen kann, verlaufen nach einer am Ende dieser Arbeit durchgeführte Reparatur nun in der Nähe der Katalysatoraufnahmen Nr. 14, Nr. 15 und besonders bei Position Nr. 34, Nr. 35 alle 6 Heizleiter. Im Neuzustand trat das Heizleiterbündel zwischen den Katalysatoraufnahmen Nr. 32 und Nr. 33 bzw. Nr. 13, Nr. 14 aus dem Reaktorgehäuse aus. In der linken Hälfte der Abbildung 5-24, sind alle Ein- bzw. Ausgänge der Heizleiter mit einem grünen Pfeil gekennzeichnet. Diese Art der Verlegung der Heizleiter führte zu einer bis zu 25 K höheren Temperatur im Segment der Katalysatoraufnahmen Nr. 32 und Nr. 33. Die roten Pfeile in Abbildung 5-24 markieren die drei Thermoelemente, die zur Temperaturkontrolle in den Teilen A-C eingebaut sind. Die einzelnen Thermoelemente sitzen in einer Reihe zwischen den Katalysatoraufnahmen 4 und 5 im Teil A, zwischen Katalysatoraufnahme 16 und 17 im Teil B und zwischen Katalysatoraufnahme 36 und 37 im Teil C. Die drei Thermoelemente sind jeweils mit einem PID-Regler Firma *JUMO*, Typ *DTRON 16.1* verbunden, der die Heizleiter regelt, die jeweils an einen Stelltransformator mit

getrennten Wicklungen (*SCHUNTERMANN+BENNINGHOFEN*, *RGE 260/6.3*) angeschlossen sind.

Die einzelnen Heizleiter haben eine maximale Belastung von 3,5 A. Die Länge der einzelnen Heizleiter beträgt etwa 3,2 m für den inneren Heizleiter, für den mittleren Heizleiter 5,0 m und für den äußeren Heizleiter 5,8 m bzw. 5,0 m. Die besten Einstellungen für eine möglichst homogene Temperaturverteilung waren Stromstärken von 3,0 A für den inneren Heizleiter, 2,8 A für den mittleren Heizleiter und 3,2 A für den äußeren Heizleiter. Dies ergibt zusammen eine Leistung, vor der Kürzung des äußeren Heizleiters (siehe unten), von 961 W (216 W, 297 W, 448 W) und nach der Kürzung des Heizleiters eine Gesamtleistung von 890 W (216W, 297 W, 378 W). Zusätzlich wurde eine unterstützende äußere Heizmanschette von 120 Watt montiert.

Ein weiteres Problem stellt die Festigkeit der Heizleiter dar. Die Dicke der Heizleiter beträgt 1 mm, sie sind daher sehr anfällig gegen starke Biegungen und Windungen und brechen sehr leicht. Im Rahmen dieser Arbeit brachen die Heizleiter einige Male am Elektroanschluß. Sie wurden durch Kürzung des Heizleiters und Erneuerung der Elekroanschlüsse repariert. Auf der linken Seite der Abbildung 5-24 ist mit "W" eine Stelle gekennzeichnet, an der die Führungen des äußeren Heizleiters sichtbar sind. Während einer Reparatur kam es zum Bruch nahe an der Austrittsstelle eines Endes des äußeren Heizleiters. Die Bruchstelle lag so nahe am Reaktor, daß die verbliebene Länge nicht mehr zur Befestigung eines neuen Elektroanschlusses ausreichte. Aus diesem Grunde wurde ein Stück des Schutz- und Stützmantels (Teil D) abgedreht und zwei bis drei Wicklungen des Heizleiters entfernt. Die abgewickelte Länge des Heizleiters reichte aus, um einen neuen Elektroanschluß zu befestigen und nach außen zu führen. Ein nachträglicher Austausch der Heizleiter ist aufgrund des Ineinanderschrumpfens der Teile A bis D nicht mehr möglich.

Jede einzelne Katalysatoraufnahme ist über eine individuelle Kapillare mit einem selbstkonstruierten Multiportventil verbunden. Die Edelstahlkapillaren haben einen Aussendurchmesser von 1,6 mm, einen Innendurchmesser von 0,8 mm und eine Länge von ungefähr 140 mm. Die Kapillaren sind mit selbstgefertigten Einschraubern im Reaktorboden verschraubt. Die Kapillaren sorgen einerseits für die Separierung der Produktgasströme und andererseits für die thermische Trennung des Reaktors vom Multiportventil. Die verwendeten Materialien im Multiportventil erlauben nur eine

maximale Ventiltemperatur von 200 °C. Die Arbeitstemperatur beträgt sogar nur maximal 160 °C. Die thermische Trennung des Multiportventils vom Reaktor wird durch die Glühfarben (ab 500 °C) bis hin zu den Anlauffarben (200 bis 360 °C) der Kapillaren auf dem linken Bild von Abbildung 5-25 verdeutlicht. Von einer zusätzlichen Flußrestriktion über den Durchmesser der Kapillaren wurde abgesehen, da die Gefahr einer Verstopfung bei den benötigten sehr kleinen Innendurchmessern sehr groß ist (Details siehe Strömungsgeschwindigkeiten, Kapitel 5.1.1.5).

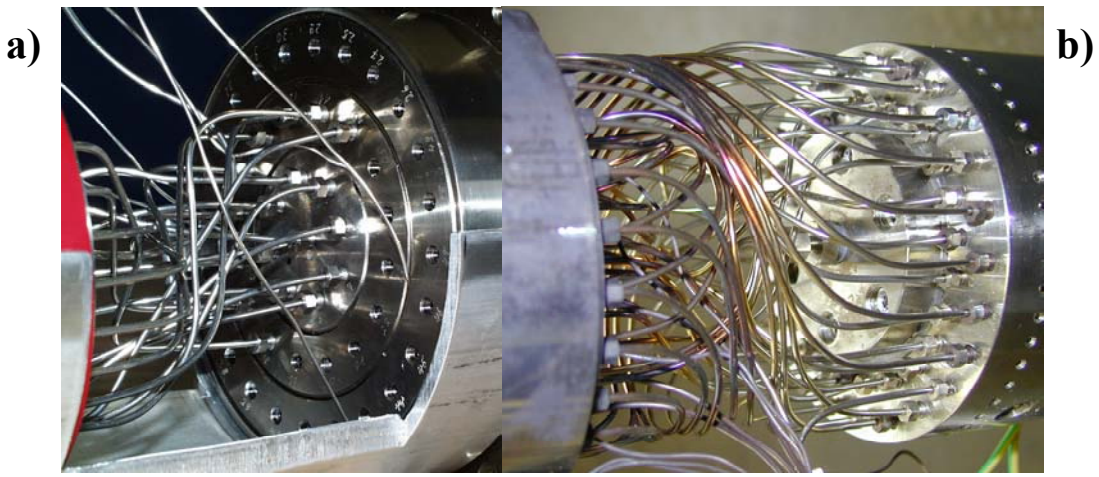


Abbildung 5-25: Fotografie der Kapillarverbindung vom Reaktor zum Multiportventil. a) 18 von 49 Positionen verbunden, b) Details von Glühfarben und Anlauffarben.

Der Aufbau des Reaktors ist sehr modular gehalten. Theoretisch ist durch Hinzufügen eines weiteren Ringsegments eine Erweiterung auf einen 81fachen Parallelreaktor ((1+8)+16+24+32) leicht zu realisieren. Jedoch zeigt die linke Abbildung 5-25, daß es bereits Platzprobleme gibt, wenn nur ungefähr ein Drittel der 49 Kapillaren befestigt sind. Die rechte Abbildung zeigt die starre Anordnung der Kapillaren, die auf den entsprechenden Multiportventil-Anschluß gebogen sind. Technisch und praktisch ist eine Erweiterung nicht ohne Komplikationen möglich, da eine solch große Anzahl an individuellen Kapillaren nicht mehr handhabbar wäre und fertigungstechnisch auf Grenzen träfe.

Ein großes Problem liegt bei der Wahl des geeigneten Dichtungsmaterials. Aufgrund der hohen thermischen Belastung bis 550 °C unter oxidierenden Bedingungen scheiden alle Elastomere aus. Die einzige Alternative bieten modifizierte Graphitmaterialien mit Aluminiumanteil, die die benötigte Elastizität aufweisen.

Diese Dichtungsmaterialien werden für die schon erwähnte Quetschdichtung im Reaktordeckel, für die Flachdichtung in der Einsetzplatte und für die Dichtung der Kapillareinschrauber und Kapillaren an der Reaktorunterseite benötigt.

Die problematischste Zone stellt die Dichtung bei den Kapillaren und Einschraubern dar. Aufgrund der hohen thermischen Belastung unter oxidierenden Bedingungen waren die Dichtungen an den Kapillareinschraubern in regelmäßigen Abständen zu ersetzen. Die typische Verwendungszeit bei starker Nutzung betrug eineinhalb bis maximal zwei Monate. Nach diesem Zeitraum wurden Undichtigkeiten beobachtet und alle Dichtungen mußten ersetzt werden. Der Wechsel der Dichtungen beinhaltete die Entfernung aller 49 Kapillaren, Entfernen aller Dichtungsreste, Herstellung neuer Dichtungspackungen und Einsetzen und Verbinden der 49 neuen Kapillaren mit dem Multiportventil. Ein Einbau von kommerziellen Einschraubsystemen, z.B. nach dem Prinzip von *SWAGELOK* oder *VALCO-VICI*, ist aufgrund der gewählten Dimensionen nicht möglich. Auch ein Verschweißen oder Verlöten der Kapillaren in den Reaktor ist aus fertigungstechnischen Gründen nicht möglich.

Am Ende dieser Arbeit wurde ein weiteres Dichtungskonzept getestet. Die Kapillaren wurden mit den einzelnen Einschraubern hartverlötet und dann zusammen mit einem Keramikkleber eingeschraubt. Der Keramikkleber setzt sich in die Windungen des Einschraubers und dichtet somit diese Stelle. Ob diese Methode sich im Dauereinsatz bewährt, muß noch ermittelt werden. Ein Wechsel der Kapillaren wäre auch weiterhin möglich, nur bedarf es dann neuer Einschrauber, die mit den Kapillaren wieder verlötet werden müßten. Der Zeitaufwand für die Reparatur wäre größer.
Die anderen beiden Dichtungsstellen stellen kein Problem dar, da beide sehr leicht zugänglich sind, und ein Wechsel sehr schnell zu bewerkstelligen ist. Die Quetschdichtung im Reaktordeckel mußte etwa jeden halben Monat und die einzelnen Dichtungen in der Einsetzplatte alle zwei Monate gewechselt werden.

5.1.3.2 Multiportventil

Möglichkeiten zur Selektion eines Gasstroms zum Analysegerät, während alle anderen Gasströme abgeführt werden, bieten einfache Magnetventile oder kommerzielle Mehrfachventile, z.B. von *VALCO*-Ventilen oder von *HIDDEN ANALYTIK* (Typ *PROTEUS MULTISTREAM SELECTOR VALVE*).

Einfache Magnetventile, wie sie beim ersten Parallel-Teststand (Kapitel 5.1.1) zum Einsatz kamen, wurden aus Platzgründen nicht verwendet. Eine Montage von 49 einzelnen Magnetventilen und deren Verschraubung und Verrohrung würde einen großen Aufwand darstellen. Der Einsatz eines kommerziellen 40- bzw. 80fachen Multiportventils der Firma *HIDDEN ANALYTIK* kam aus Kostengründen (ca. 40000 bis 60000 DM) nicht in Frage. Die Verwendung von drei einzelnen kommerziellen 16fachen Multiportventilen (Typ *COMMON OUTLET FLOWPATH-SC CONFIGURATION*, Firma *VICI-VALCO*) wurde gegen die Entwicklung eines selbstkonstruierten Multiportventils, das genau an ein Problem angepaßt werden kann, abgewogen. Der Eigenentwicklung wurde in Hinblick auf weitere Entwicklungen der Vorzug gegeben. Vorgesehen war ein heizbares Multiportventil mit 49 Positionen und einem Funktionsbereich etwas oberhalb des Atmosphärendrucks.

Das Multiportventil hat einen Körper aus V4A-Edelstahl (1.4571) und besteht aus einem Grundkörper, einem Drehkörper, einer Welle mit Teflondichtung und einem Deckel. Das Ventil wird von einem Schrittmotor, der an ein Getriebe angeschlossen ist, angetrieben. Der 2-Phasenschrittmotor (*SECM 268-E2,3A, MODEL 1.8°/STEP*) und das Übersetzungsgetriebe (*PLE60 i=20:1*) sind von der Firma *EC MOTION*. Der Schrittmotor wird im Viertelschritt-Modus betrieben, d. h. für eine Drehung um 360° werden 800 Einzelschritte benötigt. Unter Verwendung des Übersetzungsgetriebes multipliziert sich der Wert mit 20 auf 16000 Schritte. Dies steigert die Genauigkeit des Verfahrens von einer Anschlußposition auf die nächste Anschlußposition, da die Schrittzahl für die 7,2°-Änderung sich von 16 auf 320 erhöht. Gesteuert wird der Schrittmotor über ein elektronisches Steuergerät mit den Möglichkeiten der manuellen Verfahrbarkeit oder der Steuerung mittels Kurzschlußimpuls. Der Kurzschlußimpuls kann entweder direkt vom Gaschromatographen oder über eine Computersteuerung generiert werden. In Abbildung 5-26 sind Details und in der ganz rechten Abbildung ein Multiportventil in fertig montiertem Zustand dargestellt.

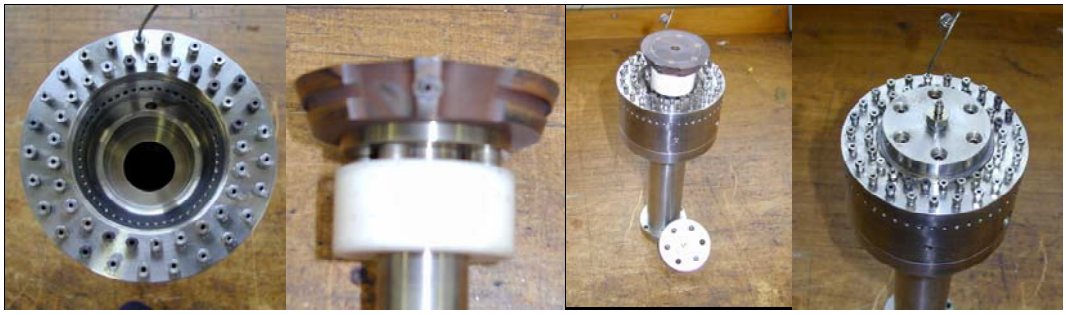


Abbildung 5-26: Bilderserie des selbstkonstruierten Multiportventils mit Details des Zusammenbaus. Ganz links ein Blick von oben in das Ventil. Links ein Detail des Drehkörpers und des Abnehmers. Rechts beim Zusammenstecken. Ganz rechts fertig montiertes Multiportventil.

Das Multiportventil hat den gleichen Durchmesser wie das Reaktorbauteil C im äußeren Ring der Katalysatoraufnahmen. In Abbildung 5-27, die einen Querschnitt mit Blick von oben zeigt, ist zu erkennen, nach welchem Schema die einzelnen Anschlüsse angeordnet und numeriert sind. Das Multiportventil besitzt 50 Kapillaranschlüsse, einen Anschluß für die Analysatorleitung und eine Abgasleitung.

Es sind insgesamt 50 Kapillaranschlüsse vorhanden, da dies bei einer Gradzahl von 7,2° eine gerade Schrittzahl für den Schrittmotor ergibt. Die Position 50 wird als Spülgasstation und für die Feinjustierung des Multiportventils genutzt. Die Justierung des Abnehmers erfolgte mit Hilfe eines Steckschlüssels und einer Nut in der Welle. Die Feinjustierung erfolgt mit Hilfe der Spülposition 50. Es wird eine bestimmte Menge Gas mit einem Massendurchflußregler durch die Position 50 auf den Abnehmer in die Analysenleitung dosiert. Anschließend wird mit Hilfe eines Massendurchlußmessers in der Analysenleitung das Maximum des Gasstroms durch manuelles Verfahren des Ventils im Einzelschrittmodus ermittelt. Im Maximum des Gasstroms steht der Abnehmer im Drehkörper deckungsgleich mit der Öffnung der Position 50. Die nächste Position ist 320 Schritte in Drehrichtung entfernt und nach 16000 Schritten ist wieder Position 50 erreicht.

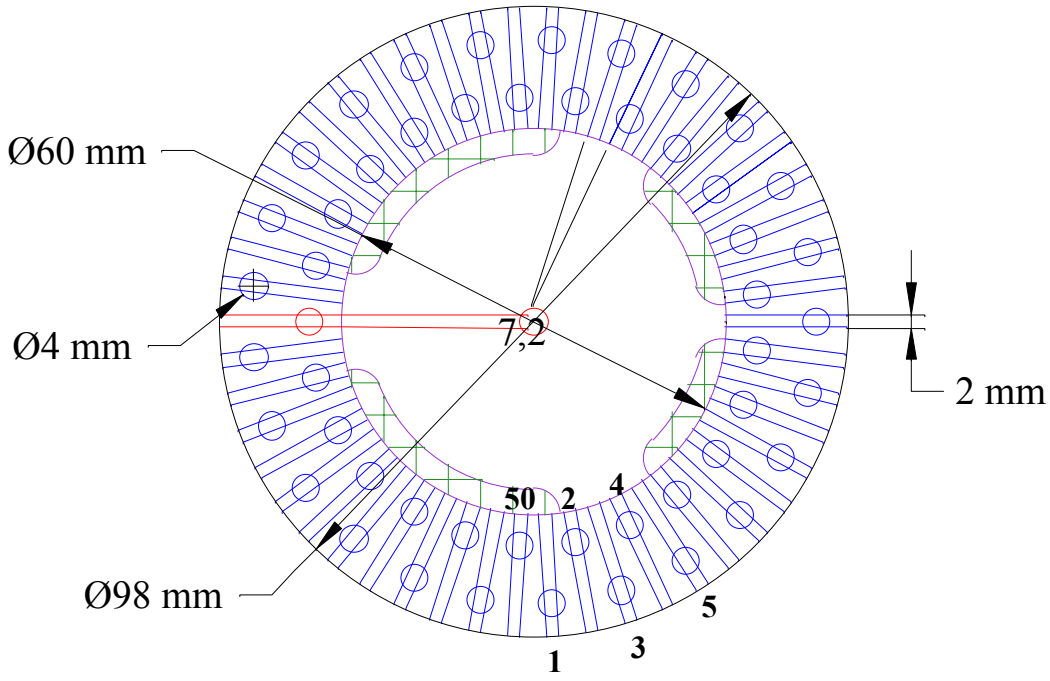


Abbildung 5-27: Schematische Aufsicht auf das Multiportventil. Blick auf die 50 Anschlußbohrungen und Prinzip der Numerierung der Anschlüsse passend zum Reaktor.

Im Ventildeckel befindet sich der $^{1}/_{16}$-Zoll *SWAGELOK*-Einschrauber für den Anschluß der Analysenleitung. Im Deckel eingearbeitet ist ein Kragen, der in den Drehkörper ragt und mit einem O-Ring gedichtet ist. Der konische Drehkörper ist aus *TECA PEEK*, Firma *ENSINGER* und paßgenau zum Ventilkörper gefertigt.

In Abbildung 5-28 ist eine Großaufnahme des konischen Drehkörpers gezeigt. Der Abnehmer ist mit 1 gekennzeichnet. Er hat einen Durchmesser von 2 mm, ebenso die Gasauslässe im Ventilkörper. Aus diesem Grunde ist die Feinjustierung des Abnehmers auf die Position wichtig. Der Abnehmer besteht aus einem Teflonring, der in den Drehkörper eingearbeitet ist. Die letzten Modifikationen beruhen auf den Weiterentwicklungen des Nachfolgemodels, die in Kapitel 5.1.4.2 beschrieben sind. Der Abnehmer besteht nun aus einem Teflonring und wird mittels einer Feder, die in den Drehkörper eingebettet ist, gegen die Wandung des Ventilkörpers gedrückt. Der Verschleiß, der durch mechanische Belastung der Drehbewegung hervorgerufen wird, ist derselbe. Durch das Herausdrücken des Teflonringes hat man mehr Dichtungsmaterial zur Verfügung und dadurch verlängern sich die Wartungsintervalle.

Das Ventil wurde beim Ersetzen der Kapillaren regelmäßig gewartet und der Dichtungsring erneuert. Der Abnehmer ist mit dem im Deckel befindlichen Kragen, der in Loch 2 sitzt, über einen Kanal verbunden.

Die restlichen 48 Produktgasströme, die nicht auf den Analysator freigeschaltet sind, werden über die Rille 3 und die Gasablässe 4 gesammelt und durch den sich im Ventilkörper befindlichen 6 mm *SWAGELOK*-Einschrauber in den Abzug geleitet. Der Teflonring 5 dichtet die Welle und den Ventilkörper an der Unterseite gegen die Atmosphäre ab. In Abbildung 5-28 ist der Teflonring noch nicht abgebildet, da dieser erst nachträglich eingebaut wurde. Ein weiteres Dichtungsproblem befand sich im Reaktordeckel. Der eingeschraubte Deckel und die sechs Verschlüsse der Kugeln und Federn waren ebenfalls nicht gegen die Atmosphäre gedichtet. Dies wurde zu Beginn durch *LOCTITE* Hydraulikdichtungsmaterial und später nach der ersten Reparatur durch Teflondichtungen behoben. Nach den Modifikationen kann das Ventil bis maximal 3 bar betrieben werden.

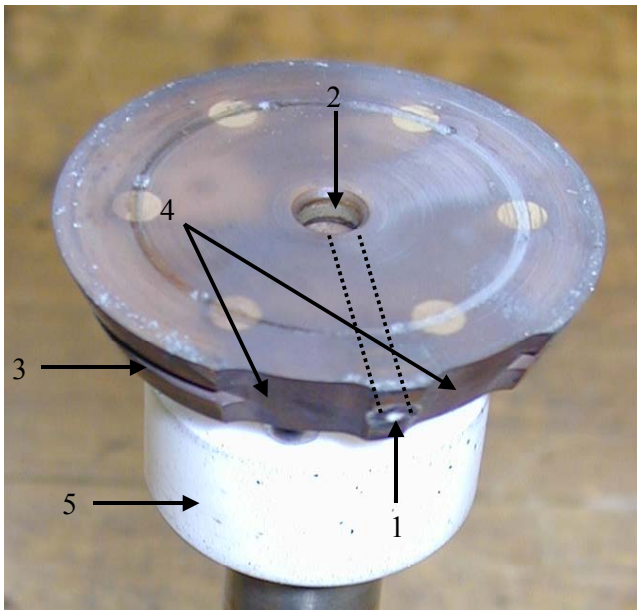


Abbildung 5-28: Fotografie des Drehkörpers. 1 Abnehmer mit Teflondichtung, 2 Sitz des Deckelkragens, 3 Gassammelrille, 4 Gasablässe, 5 Teflondichtung und Teil der Welle.

Weiterhin sind die Abdrücke der 6 Kugeln und deren Schleifspuren zu erkennen. Die Kugeln mit Federn (Markierung B, Abbildung 5-29) sitzen im Reaktordeckel und drücken den Drehkörper nach unten, so daß sich der Abnehmer auf gleicher Höhe mit den 50 Gasauslässen im Ventilkörper befindet.

Abbildung 5-29 zeigt eine schematische Seitenansicht des Multiportventils. Mit A ist der Drehkörper gekennzeichnet. Nicht eingezeichnet ist eine Heizpatrone, die das Multiportventil bis zu 160 °C beheizen kann.

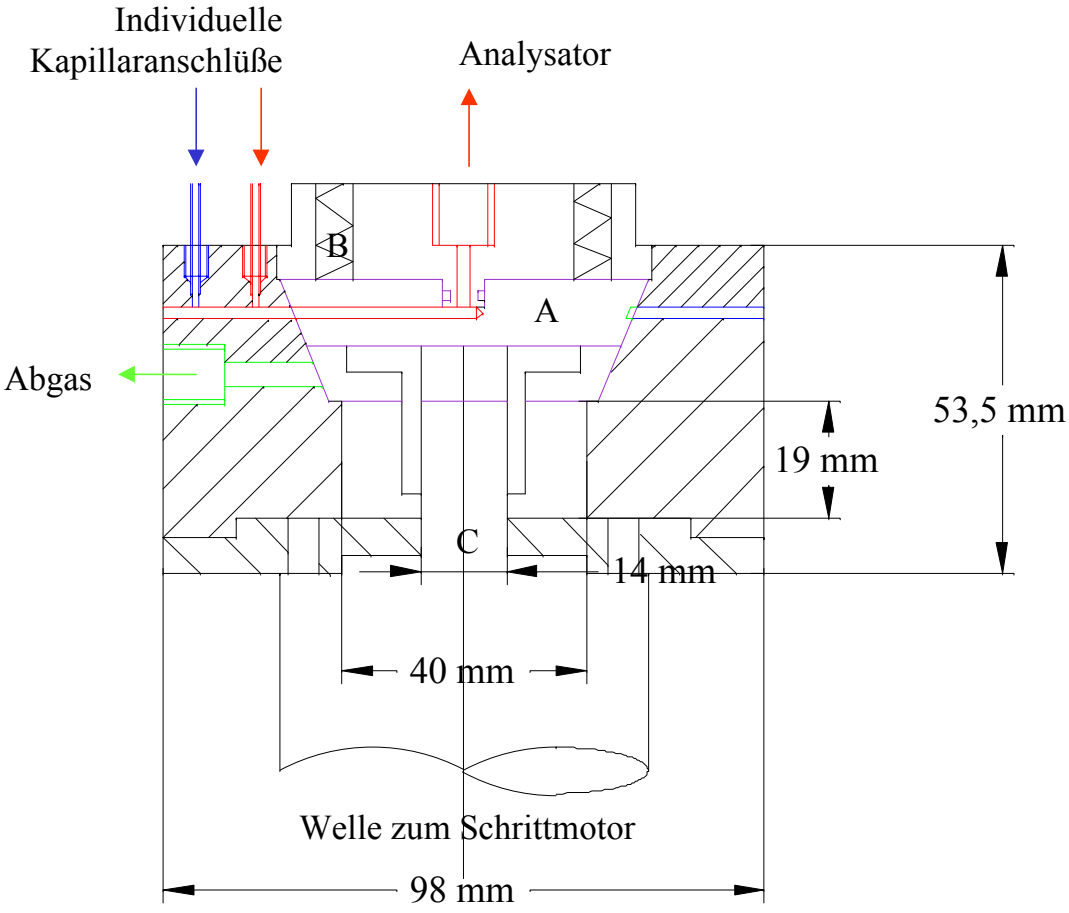


Abbildung 5-29: Seitliche Schemazeichung des Multiportventils. A konischer Drehkörper aus *TECA PEEK*. B Federn und Kugeln zum Fixieren des Drehkörpers, C Welle verbunden mit Drehkörper und Schrittmotor mit Getriebe.

Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien kann sich der Drehkörper oder die Teflondichtung bei 160 °C verklemmen. Dann reicht die Motorkraft nicht mehr aus und das Ventil blockiert. Dies ist durch ein Rattern des Motors erkennbar.

Mit der Zeit wird eine Mindestbetriebstemperatur von 80 °C benötigt, um ein vollständiges Abdichten des Abnehmers gegen die anderen Positionen zu gewährleisten. Bei Temperaturen oberhalb 80 °C kompensiert die Materialausdehnung den Schwund an Dichtungsmaterial. Eine einfache Überprüfung auf Funktionstüchtigkeit stellt die

Positionierung des Abnehmers auf die geschlossene Spülstation 50 dar. Die geschlossene Spülstation ist an keinen Produktgasstrom angeschlossen. Wird ein Gasstrom in der Analytikleitung festgestellt und eine Depositionierung ausgeschlossen, so ist das Ventil, bzw. der Abnehmer undicht und muß erneuert werden.

5.1.3.3 Analysensystem - Gaschromatographie

Zur Bestimmung der Produktgase bei der Oxidation von Methan wurden gaschromatographische Methoden eingesetzt, um das komplette Produktspektrum zu detektieren und zu quantifizieren.
Die Analysen wurden an zwei gekoppelten Geräten der Firma *HEWLETT PACKARD* des Typs *HP 6890+* durchgeführt. Um eine relativ schnelle Analyse zu gewährleisten, wurden isotherme Heizprogramme und eine Säulenschaltung verwendet, um zeitaufwendige Schritte wie Aufheizen und Abkühlen zu vermeiden. Die beiden Gaschromatographen sind über ein 6-Port-Ventil miteinander verbunden. Beide Gaschromatographen sind jeweils mit einer Kombination von Methanisierer und Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Der Methanisierer reduziert alle C_1-Spezies (CH_3OH, H_2CO, CO und CO_2) zu Methan und alle C_2-Spezies zu Ethan. Dies hat den Vorteil, daß eine quantitative Auswertung vereinfacht wird. Es werden nur die Responsfaktoren von Methan und Ethan in Betracht gezogen, da der FID nur Methan oder Ethan detektiert, die Retentionszeiten unterscheiden sich jedoch, da die Methanisierung erst nach Verlassen der Säule erfolgt.
Die möglichen Produkte Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methanal, Ethan, Ethen, Methanol und andere Oxo-Spezies sowie das Methan werden über zwei Schichtkapillarsäulen *CARBOXEN 1006 PLOT* (30 m x 0,53 mm) der Firma *SUPELCO* aufgetrennt.

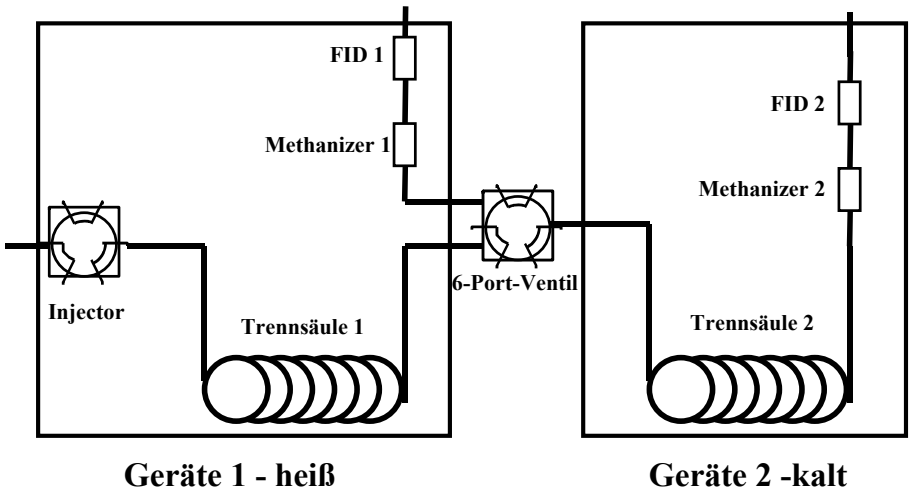


Abbildung 5-30: Schematische Zeichnung der Säulenschaltung der Gaschromatographen.

Die Probenentnahme erfolgte über ein pneumatisch angesteuertes 6-Port-Drehventil (Injektor), das 250 µl aus dem kontinuierlichen Gasstrom der zu analysierenden Probe entnimmt und der ersten Trennsäule zuführt. Die erste Trennsäule ist über das 6-Port-Ventil direkt mit der zweiten Trennsäule verbunden. Auf der Säule des ersten Gaschromatographen (heiße Säule) werden die Permanentgase (Kohlenmonoxid, Methan, Kohlendioxid) von den anderen Komponenten getrennt und auf die Trennsäule 2 des Gaschromatographen 2 überführt. Nachdem diese Permanentgase auf die Trennsäule 2 überführt sind, schaltet das Sechs-Port-Ventil die erste Trennsäule auf den Methanisierer und FID des ersten Gerätes. Die Permanentgase sind auf der ersten Trennsäule nicht vorgetrennt. Die vollständige Trennung von Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erfolgt bei tieferer Temperatur auf der Trennsäule 2. Die restlichen Verbindungen mit höherer Retentionszeit als die Permanentgase werden auf der Trennsäule 1 des Gaschromatographen aufgetrennt und detektiert.

Auf dem Gaschromatographen 2 werden Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und auf dem Gaschromatographen 1 die möglichen Kopplungs- und Partialoxidationsprodukte (z.B. Methanol, Methanal, Ethen) detektiert.

Die gewählte Schichtkapillarsäule *CARBOXEN 1006 PLOT* hat kein ausreichendes Trennvermögen, um eine Trennung der möglichen Produkte Methanal und Ethen im Chromatogramm zu ermöglichen. Aus diesem Grunde werden diese beiden Produkte nur als Kombination von Methanal/Ethen erfaßt und mit einem gemittelten

Responsfaktor aus den beiden Einzelkomponenten Methan und Ethan quantitativ bestimmt.
Die Einstellungen für die beiden Gaschromatographen sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

	Gaschromatograph 1	Gaschromatograph 2
Ofentemperatur	isotherm 150 °C	isotherm 90 °C
Injektoreinstellungen	Split/Splitless, 200 °C, Split 50:1, 250 µl	-
Detektor	Methanisierer/FID	
Detektoreinstellungen	FID 250 °C, 30 ml min^{-1} H_2, 300 ml min^{-1} synth. Luft, 10 ml min^{-1} N_2, Methanisierer 375 °C	
Trägergas	Wasserstoff	
Trägergaseinstellungen	4,9 ml min^{-1} entspricht 45 cm s^{-1}	
Säule	Schichtkapillarsäule *CARBOXEN 1006 PLOT* (30 m x 0,53 mm), *SUPELCO*	
Säulenschaltung	nach 1,2 min	-
6-Port-Ventile	120 °C	-

Tabelle 5-1: Meßeinstellungen der beiden Gaschromatographen

Durch Kopplung zweier Gaschromatographen, Wasserstoff als Trägergas und isotherme Bedingungen konnte die reine Analysenzeit auf 3,5 min gesenkt werden. Das Gerät benötigt zirka 0,3 Minuten, um wieder startbereit zu sein, im Gegensatz zu 8 Minuten Analysenzeit auf einem Einzelgerät mit Temperaturprogramm und zwei Minuten zur Erreichung der Startbedingungen. Dies bedeutet, daß eine Analysenzeit von 3,8 min erreicht wird und ein Zyklus von 50 Messungen drei Stunden und zehn Minuten dauert.

5.1.3.4 Leeraktivität

Eine katalytische Aktivität des Reaktors bezüglich der Methan-Verbrennung wurde bei höheren Temperaturen festgestellt. Im Neuzustand des Reaktors wurde bei einer Temperatur von 450 °C und einer Gaszusammensetzung von 20 Vol % CH_4, 10 Vol % O_2, 70 Vol % Ar ein Leerumsatz zwischen 1,0 und 1,5 % detektiert. Der Leerumsatz beträgt bei einer Temperatur von 333 °C nur 0,5 %.

Zur Mitte und am Ende dieser Arbeit wurde das Maximum des Leerumsatzes bei einer Temperatur von 550 °C und einer Gaszusammensetzung von 1,5 Vol % CH_4 und 6 Vol % O_2 in Ar mit einem Umsatz von 6,3 % festgestellt. Bei niedrigerem Temperaturniveau von 500 °C wurde ein Umsatz von 4,0 % und bei 450 °C ein Umsatz von 1,2 % detektiert.

Um die Leeraktivität des Reaktors bezüglich der Zersetzung möglicher Partialoxidationsprodukte (Methanol und Kohlenmonoxid) zu bestimmen, wurde die Apparatur bei verschiedenen Temperaturen von 350 °C bis 550 °C mit leeren Probenhalterungen vermessen. Erste Untersuchungen mit dem neuen Reaktor wiesen in Abwesenheit von O_2 bis zu einer Temperatur von 450 °C keinen Umsatz von Methanol und von Kohlenmonoxid auf.

Der ähnliche Reaktor für die Methanol-Synthese (Kapitel 5.1.4), der aus denselben Materialien und Stahl hergestellt wurde, zeigte bei einer Temperatur von 500 °C unter Sauerstoffauschluß einen sehr geringen Umsatz von Kohlenmonoxid und Methanol zu Kohlendioxid (0,2 %). Es kam dabei eine Quarzfritte als Frittenmaterial in einer Referenz-Katalysatorpatrone zum Einsatz.

Am Ende dieser Arbeit wurden die Versuche nochmals durchgeführt und dabei wurde ein fast vollständige Zersetzung von Methanol zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abwesenheit und Gegenwart von O_2 festgestellt. Für das Partialoxidationsprodukt Kohlenmonoxid wurden ähnliche Ergebnisse gefunden.

Eine Übersicht über die erhaltenden Ergebnisse am Ende dieser Arbeit gibt Tabelle 5-2.

	CO in Ar, CO_2 [%]	CO mit O_2, CO_2 [%]	MeOH in Ar CO; CO_2; MeOH [%]	MeOH mit O_2 CO; CO_2; MeOH [%]
100 °C	0,1	-	-	-
200 °C	0,3	-	-	-
300 °C	1,6	-	-	-
350 °C	5,6	81,9	28,0; 9,0; 64,0	0,2; 99,3; 0,5
400 °C	-	96,6	-	-
450 °C	7,0	99,3	-	-
550 °C	7,4	99,4	71,4; 14, 3; 13,9	0,3; 97,3; 2,4

Tabelle 5-2: Ergebnisse der katalytischen Tests zur Stabilität von Kohlenmonoxid und Methanol bei verschiedenen Temperaturen und mit oder ohne O_2-Zugabe.

Der Umsatz von Partialoxidationsprodukten (Methanol und CO) wird auf die starke thermische Beanspruchung des Reaktors zurückgeführt. Ab einer Temperatur von 400 °C vermindert sich der Kohlenstoffgehalt durch Segregation. V4A-Edelstahl (1.4571) hat eine Massenzusammensetzung von 0,06 % Kohlenstoff, 17 % Chrom, 12 % Nickel, 2 % Molybdän und weniger als 1 % Titan. Eine Bildung von aktiven Fe-, Cr-, Mo- und Ni-Oxiden und deren möglichen Mischoxide ist an der Oberfläche möglich. Diese Oxide werden für die Zersetzung von Methanol und die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid verantwortlich gemacht. Weiterhin können Veränderungen der Edelmetallsinterfritten in den Katalysatorpatronen zur katalytischen Aktivität beitragen. Als alleiniger Grund scheidet dies aber aus, da die katalytische Leeraktivität sowie die Oxidation von möglichen Produkten auch in Abwesenheit der Edelmetallsinterfritten beobachtet wird.

Eine Lösung dieses Problems stellt eine nachträgliche Passivierung des Edelstahls sowie einen Austausch der Edelmetallsinterfritten durch Quarzfritten dar. Die Passivierung des Edelstahls durch bekannte Verfahren der chemischen Industrie, wie sie zum Beispiel durch *RESTEK GERMANY GMBH* kommerziell angeboten wird und der Austausch der Fritten wurde im Rahmen dieser Arbeit aus Zeit- und Kostengründen nicht mehr durchgeführt.

Dies hat zur Folge, daß der hier beschriebene Reaktor nach einer gewissen Einsatzzeit für die Methan-Oxidation nur noch zur Untersuchung der Totaloxidation eingesetzt werden kann. Mögliche andere Produkte wie Kohlenmonoxid, Methanal und Methanol können nicht beobachtet werden. Andere Produkte wären denkbar, vor allem der Fall

der Partialoxidation zu Kohlenmonoxid, sind aber durch die Weiteroxidation, hervorgerufen durch den Reaktor, nicht detektierbar.

Bis zu einer Temperatur von 200 °C wurde kein meßbarer Umsatz und keine Oxidation von möglichen Produkten (Methanol oder Kohlenmonoxid) in Gegenwart von O_2 festgestellt.

5.1.3.5 Temperaturverteilung im Testreaktor

Zur Feststellung der Temperaturverteilung im Testreaktor wurde in jede der 1 mm Bohrungen der Katalysatoraufnahme nacheinander ein 0,8 mm Thermoelement eingeführt. Dieses Meßverfahren führte zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die Differenzen der gemessenen Temperaturen in derselben Katalysatoraufnahme nach kurzen Zeitabständen betragen nicht mehr als ± 2 °C. Versuche mit einer Schüttung aus 0,12 g Al_2O_3 (Splitfraktion 500 - 1000 µm) in jeder Katalysatorpatrone führten zu starken Schwankungen (± 5 °C) der gemessenen Temperaturen auf der identischen Position. Dies wird auf das weniger präzise Einbringen des Thermoelements und damit verbunden unterschiedlich starke Wandkontakte des Thermoelements mit der Katalysatorpatrone zurückgeführt. Daraufhin wurde auf dieses Meßverfahren verzichtet. Das in Abbildung 5-31 dargestellte Diagramm stellt die Reaktortemperatur im Neuzustand des Reaktors bei einer Solltemperatur von 450 °C in Abhängigkeit von der Position der Katalysatoraufnahme dar.
Eindeutig ist eine lokale Überhitzung um bis zu 25 °C an den Katalysatoraufnahmen zu erkennen, die dem Heizleiterbündel nahe sind. Die restlichen Katalysatoraufnahmen weisen eine sehr homogene Temperaturverteilung auf. Die Temperaturdifferenz war zu groß, deshalb wurde die Ummantelung samt Isolierung entfernt und die Heizleiter vorsichtig vom Boden des Reaktorgrundkörpers entfernt, so daß ein 30 mm breiter Luftspalt zwischen Reaktorboden und Heizleiter entstand (untere Abbildung 5-33).

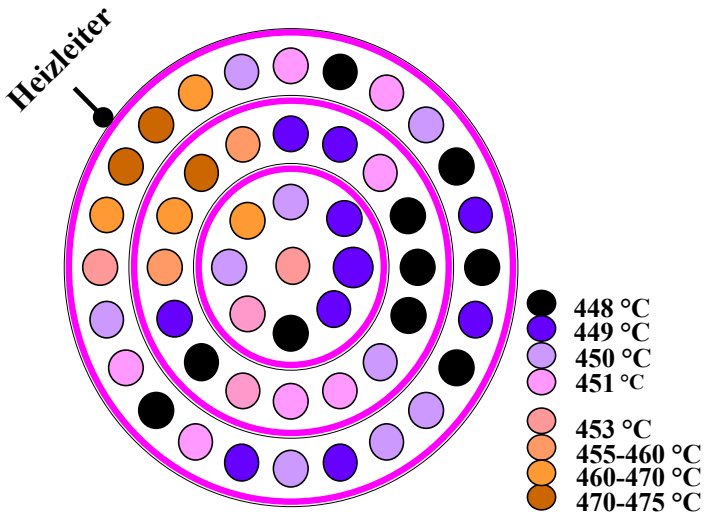


Abbildung 5-31: Temperaturverteilung im Reaktor im Neuzustand bei der damaligen Maximalreaktortemperatur von 450 °C.

Es wurde somit ein direkter Kontakt zwischen Heizleiter und Reaktor vermieden. Außerdem wurden in den Stützmantel, der am Multiportventil und Reaktor befestigt war, große Öffnungen geschnitten (Abbildung 5-33c). Diese Öffnungen erfüllten zwei Aufgaben. Erstens wurde eine thermische Trennung zwischen Reaktor und Multiportventil erreicht. Bei einer erhöhten Heizleistung für eine Solltemperatur von 550 °C war der Wärmeübertrag zum Multiportventil zu groß, so daß sich das Multiportventil ohne eigene Heizung auf über 160 °C erhitzte und nicht mehr funktionierte (Kapitel 5.1.3.2). Zweitens half der Luftzug bei der Vermeidung der lokalen Überhitzung an den austretenden Heizleiterenden und sorgte für eine homogenere Temperaturverteilung zwischen den Katalysatoraufnahmen.

Eine Erhöhung der Maximaltemperatur auf 550 °C konnte nicht allein durch höhere Leistung der Heizleiter realisiert werden. Deshalb wurde eine Isolierung durch Umwicklung des Reaktors mit Glaswolle-Matten angebracht. Daß diese Maßnahmen nicht allein für eine homogene Temperaturverteilung ausreichten, zeigen die Ergebnisse der katalytischen Tests, die in Abbildung 5-32 dargestellt sind. Es wurde ein Temperaturgradient von innen nach außen festgestellt.

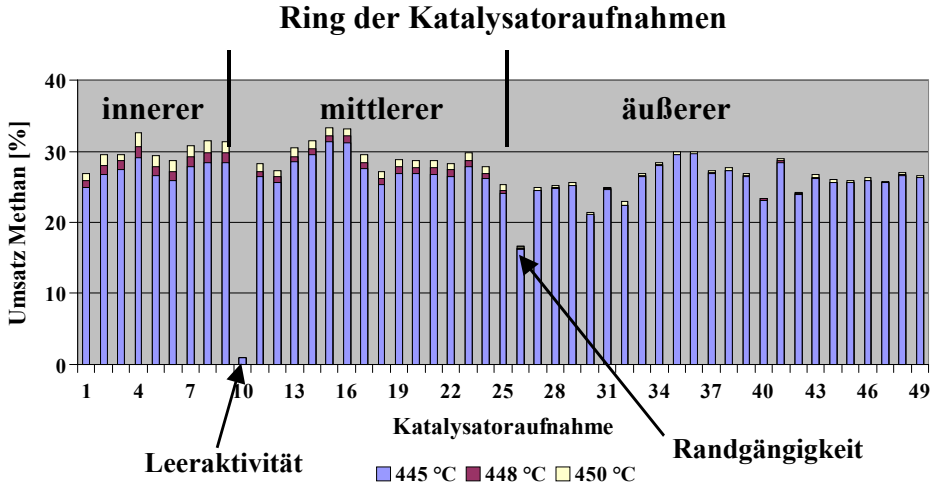


Abbildung 5-32: Vergleich der Ergebnisse dreier katalytischer Testreihen von gleichen Katalysatoren unter Variierung der Solltemperatur des inneren Heizleiters bei konstanten Solltemperaturen der anderen beiden Heizleiter von 450 °C. Im Diagramm liegen die drei Balken hintereinander. Der Reaktor ist isoliert. Cu/Al_2O_3, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Für die drei nacheinander folgenden katalytischen Meßreihen wurden 48 gleiche Katalysatoren in den Reaktor eingesetzt und getestet. Das Ergebnis der Referenzmessung, bei der alle drei Heizleiter auf 450 °C eingestellt waren, zeigte bei den innen positionierten Proben eine höhere katalytische Aktivität als bei den außen angeordneten Proben. Der Mittelwert des Umsatzes der Katalysatoren im inneren Ring der Katalysatoraufnahmen betrug 30 % im Gegensatz zu 26,2 % im äußeren Katalysatoraufnahmenring und zu 27,9 % Gesamtumsatz über alle 47 Katalysatoren. Im zweiten Versuch wurde die Solltemperatur des inneren Heizleiters auf 448 °C erniedrigt, die andern Heizleiter wurden bei einer Solltemperatur von 450 °C belassen. Dies führte zu einer Erniedrigung des Umsatzes der Katalysatoren vor allem in dem inneren und mittleren Katalysatoraufnahmen, während die Katalysatoren in den äußeren Katalysatoraufnahmen davon nicht betroffen waren. Der Mittelwert des Umsatzes der Katalysatoren im inneren Ring der Katalysatoraufnahmen betrug nun 28,6 % im Gegensatz zu 25,8 % des Umsatzes im äußeren Katalysatoraufnahmenring und zu 27,1 % Gesamtumsatz über alle 47 relevanten Katalysatoren.

Die Solltemperatur des inneren Heizleiters wurde nun auf 445 °C erniedrigt und die gemessenen Umsätze der Katalysatoren in den drei unterschiedlichen Ringsegmenten glichen sich an. Im äußeren Ringsegment war im Vergleich zur vorherigen Meßreihe nahezu kein Unterschied im Umsatz der Katalysatoren feststellbar. Der Mittelwert des

Umsatzes der Katalysatoren im inneren Ring der Katalysatoraufnahmen betrug nun 27,3 % im Gegensatz zum unveränderten Mittelwert von 25,8 % im äußeren Katalysatoraufnahmenring und zum Mittelwert von 26,6 % des Gesamtumsatzes über alle 47 Katalysatoren.

Die Ergebnisse dieser drei katalytischen Untersuchungen zeigten von innen nach außen eine Temperaturverschiebung zu kleineren Temperaturen, der durch die größeren Wärmeverluste an der Außenseite des Reaktors erklärt wird. Um die Wärmeverluste zu kompensieren oder zu vermindern, wurden zwei zusätzliche Heizmäntel getestet. Zur Auswahl standen eine 120 Watt Heizmanschette mit einem Innendurchmesser von 110 mm und eine 400 Watt Heizmanschette (rechte Abbildung 5-39) mit einem Innendurchmesser von 140 mm, die mit zwei Messinghalbschalen als Distanzscheiben montiert wurde. Die Heizmanschetten wurden um den Stützmantel befestigt und mit einer Lage aus Quarzwolle umwickelt.

Der 400 Watt Heizmantel hat zwar eine größere Leistung, sorgte aber für eine weniger homogene Temperaturverteilung als die schwächere 120 Watt Heizmanschette. Deshalb fiel die Wahl auf die 120 Watt Heizmanschette.

Die Leistung der 120 Watt Heizmanschette war so niedrig, daß die eingestellten Solltemperaturen nicht erreicht wurden. Einen Überblick über die Unterschiede zwischen Soll-Temperatur und Ist-Temperatur gibt Tabelle 5-3

Soll-Temperatur [°C]	Ist-Temperatur [°C]
350	294
450	396
500	442
550	481

Tabelle 5-3: Vergleich der Soll-Temperatur mit Ist-Temperatur der 120 Watt Heizmanschette.

Das Erreichen der Solltemperatur wurde als nicht unbedingt notwendig erachtet, da die zusätzliche Heizmanschette als Unterstützung des äußeren Heizleiter dient und lediglich die Wärmeverluste mindert.

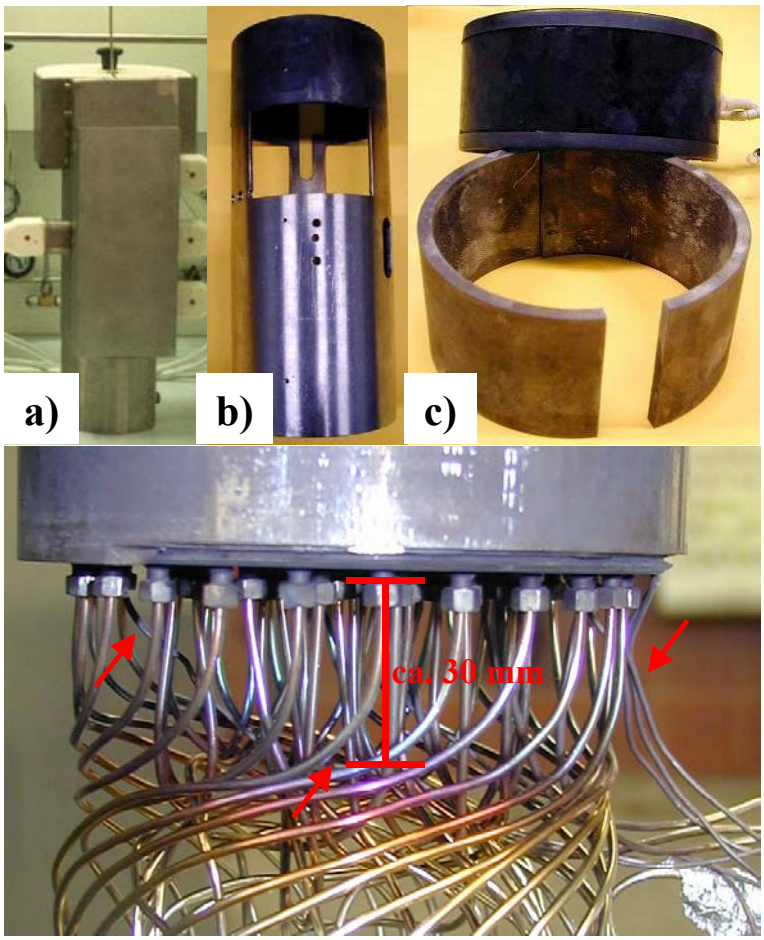


Abbildung 5-33: a) Fotografie des eingekapselten Reaktors mit Isolierung, b) Stützmantel zum Schutz der Kapillarverbindungen, dieser wird am Reaktor und Multiportventil befestigt, c) zusätzlicher Heizmantel mit größerem Durchmesser und Messingdistanzscheiben. In der unteren Abbildung sind die Heizleiter durch Biegen vom Reaktorgrundkörper entfernt worden.

In der linken Abbildung 5-33a ist der Reaktor im Neuzustand gezeigt. Am Anfang dieser Arbeit war der Reaktor vollständig verkleidet und isoliert. In diesem frühen Stadium der Arbeit war der Reaktor noch auf eine Maximaltemperatur von 450 °C begrenzt. Durch die Verwendung von Heizleitern mit heißen Enden und das Bündeln der Heizleiter, um diese an einer Stelle aus dem Reaktor heraus zu führen, kam es zur lokalen Überhitzung des Reaktors.

Die folgenden beschriebenen Temperaturverteilungen bei 350 °C, 450 °C, 500 °C und 550 °C wurden mit dem mit Luftschlitzen versehenen Stützmantel, der 120 Watt Heizmanschette und Quarzwolle erreicht.

Das in Abbildung 5-34 dargestellte Diagramm stellt die Reaktortemperatur bei einer Solltemperatur von 450 °C in Abhängigkeit von der Position der Katalysatoraufnahme dar.

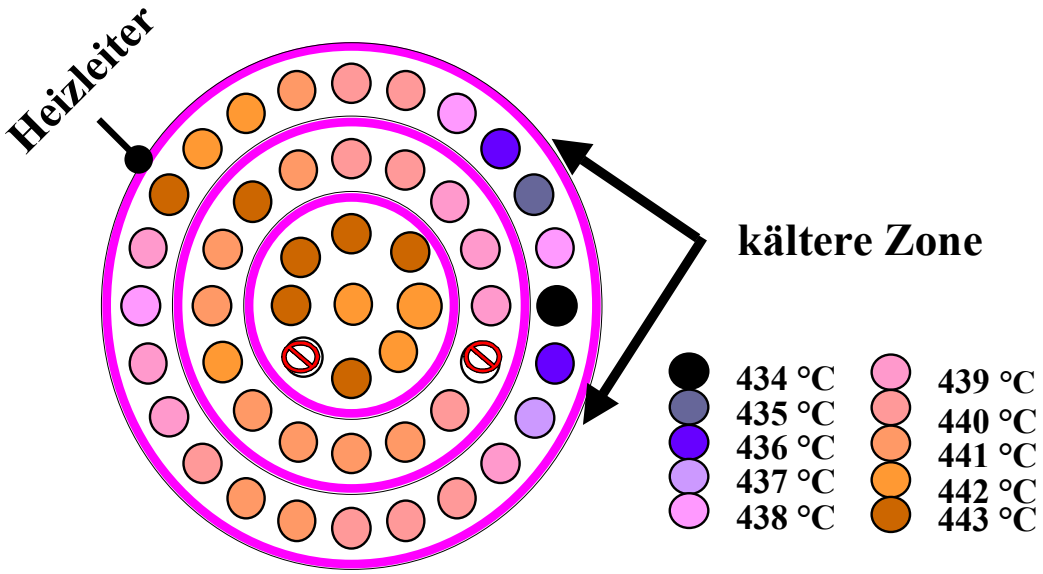


Abbildung 5-34: Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 450 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.

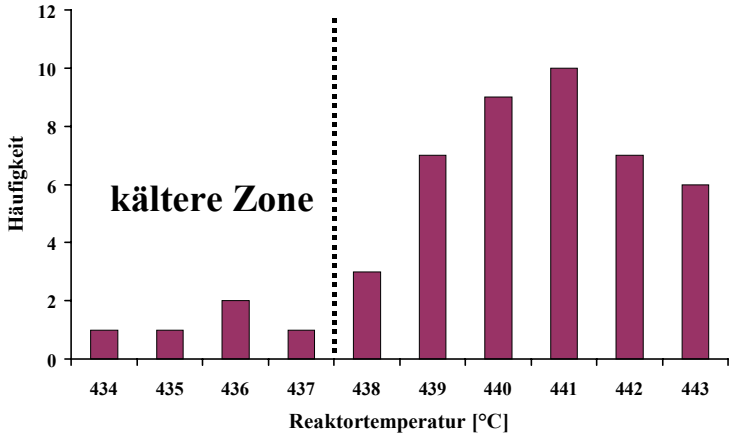


Abbildung 5-35: Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 450 °C.

Wie aus der Temperaturverteilung in Abbildung 5-34 zu sehen ist, weist der Reaktor eine Zone mit niedrigeren Temperaturwerten bei den Katalysatoraufnahmen 40, 41, 42, 44, 45 und höheren Temperaturwerten im inneren Kreis der Katalysatoraufnahmen sowie an der Bündelung der Heizleiter auf. Die mittlere

Katalysatoraufnahmentemperatur beträgt 440 °C mit einer Standardabweichung von ± 2 °C.

Eine homogene Temperaturverteilung besitzt der Reaktor bei einem Temperaturniveau von 350 °C. Die Temperaturunterschiede in den einzelnen Katalysatoraufnahmen betragen maximal ± 2 °C und liegen im Bereich des Fehlers der hier verwendeten Meßmethode. Die Abweichung zur eingestellten Soll-Temperatur von 350 °C beträgt im Mittel 7 °C. Eine räumliche Verteilung der Reaktortemperatur, gemessen in den Katalysatoraufnahmen, ist in Abbildung 5-36 gezeigt, die Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Katalysatoraufnahmentemperatur ist in Abbildung 5-37 dargestellt. Die mittlere Katalysatoraufnahmentemperatur beträgt 343 °C mit einer Standardabweichung von ± 1 °C. Eine weitere Senkung der Reaktortemperatur auf 200 °C führt zu ähnlichen Ergebnissen mit einer maximalen Abweichung der Reaktortemperatur von ± 2 °C. Eine vollständig homogene Temperaturverteilung, d.h. kein Temperaturunterschied, wurde bei keiner Messung oberhalb Raumtemperatur festgestellt.

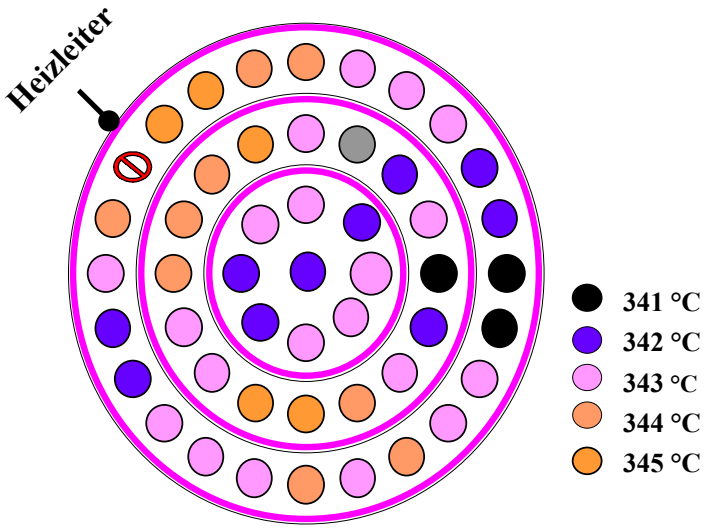


Abbildung 5-36: Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 350 °C. ⊘ ist mit einer Katalysatorpatrone versehene Katalysatoraufnahme, in der eine Temperaturmessung nicht möglich war.

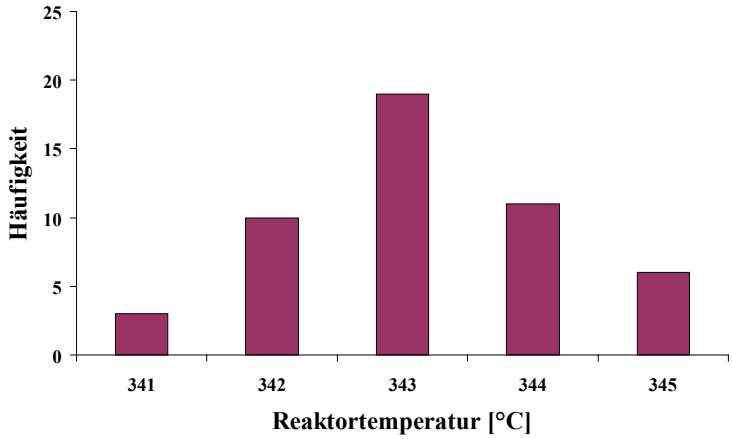


Abbildung 5-37: Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 350 °C.

Wie schon erwähnt, wurde in der Planungsphase der Reaktor auf eine Reaktortemperatur von 450 °C konzipiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Maximaltemperatur auf 550 °C modifiziert. Dies wurde durch höhere Belastung der Heizleiter und Isolierung des Reaktors mit Quarzwolle erreicht.

Bei höheren Temperaturniveaus ergibt sich ein verändertes Bild. Die kältere Zone und die heißere Zone sind an denselben Positionen lokalisiert, nur ist die Temperaturdifferenz zwischen der kältesten und heißesten Katalysatoraufnahme größer und beträgt 13 °C bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C. Die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Temperaturen der einzelnen Katalysatoraufnahmen ist in Abbildung 5-38 gezeigt.

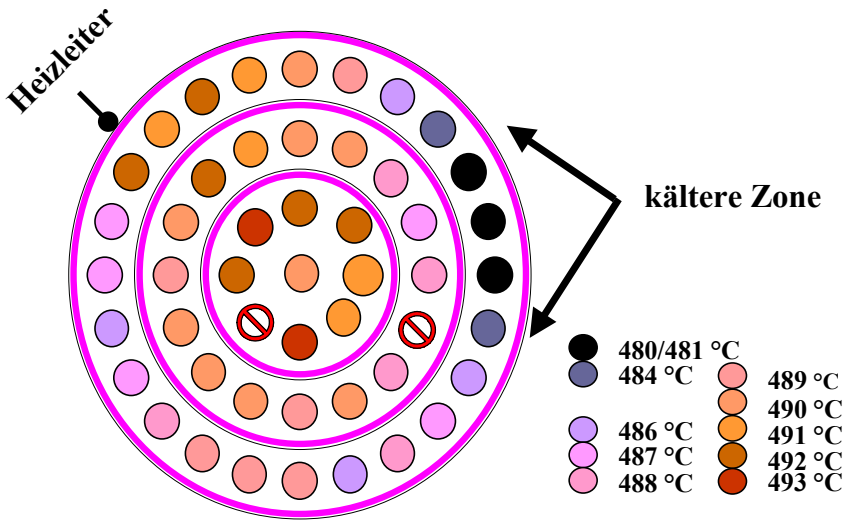


Abbildung 5-38: Temperaturverteilung im Reaktor bei der eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.

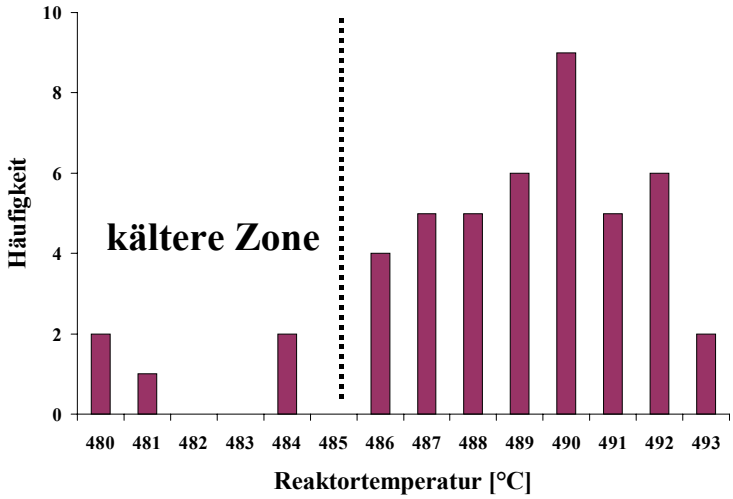


Abbildung 5-39: Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Solltemperatur von 500 °C.

Aus der in Abbildung 5-39 dargestellten Häufigkeitsverteilung der Katalysatoraufnahmentemperatur ist eindeutig die Verschiebung zu tieferen Temperaturen in der kälteren Zone zu entnehmen. Insbesondere in Abbildung 5-38 treten die Katalysatoraufnahmen 42 bis 44 hervor, die bis zu 8 °C von der mittleren Reaktortemperatur abweichen. Die mittlere Katalysatoraufnahmentemperatur beträgt 489 °C mit einer Standardabweichung von ± 3 °C.

Bei der Maximaltemperatur von 550 °C existiert eine große Diskrepanz zwischen den Temperaturen der einzelnen Katalysatoraufnahmen (siehe Abbildung 5-40). Die Überhitzungszone des Reaktors befindet sich im Segment der inneren Katalysatoraufnahmen (Teil A). Sie ist auch im Vergleich zur Zone des Heizleiterbündels noch überhitzt. Die Temperaturen in den inneren Katalysatoraufnahmen sind höher (542 °C bis 546 °C) als in allen mittleren und äußeren Katalysatoraufnahmen (maximal 541 °C).

Die kältere Zone hat ihre größte Ausdehnung und beinhaltet die Katalysatoraufnahmen 40 bis 46 und auch zwei kältere Katalysatoraufnahmen 29, 31 auf der gegenüberliegenden Seite.

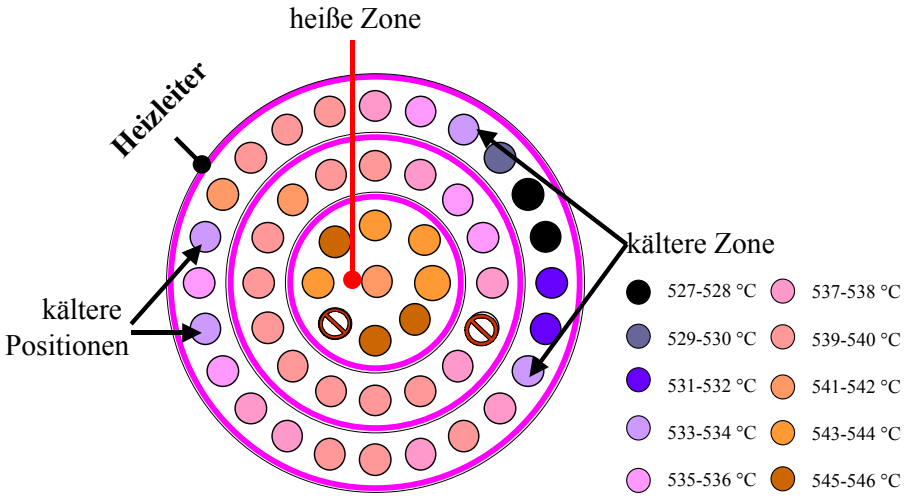


Abbildung 5-40: Temperaturverteilung im Reaktor bei der eingestellten Maximalreaktortemperatur von 550 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.

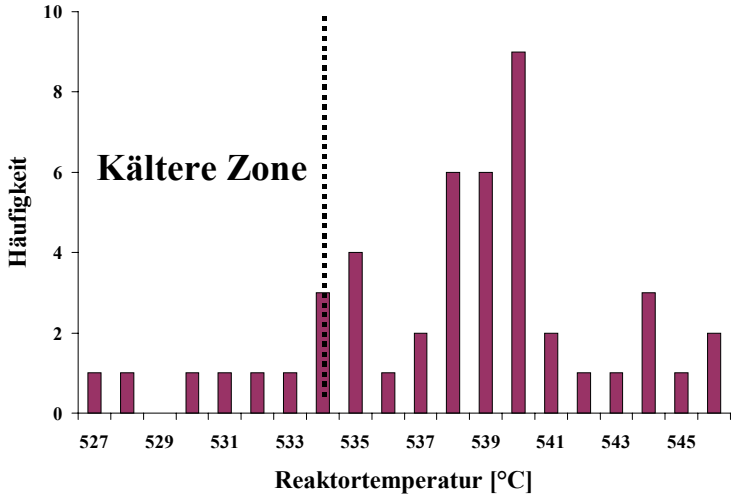


Abbildung 5-41: Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Solltemperatur von 550 °C.

Aus der in Abbildung 5-41 dargestellten Häufigkeitsverteilung der Katalysatoraufnahmentemperatur ist eindeutig die Verschiebung zu tieferen Temperaturen in der kälteren Zone und zu höheren Temperaturen in den Katalysatoraufnahmen im inneren Teil A zu entnehmen. Insbesondere treten die Katalysatoraufnahmen 43 bis 45 hervor, die bis zu 8 °C von der gemittelten Reaktortemperatur abweichen. Die mittlere Katalysatoraufnahmentemperatur beträgt 538 °C mit einer Standardabweichung von ± 4 °C. Bei der Auswertung der Experimente muß man diese breite Temperaturverteilung bei der Evaluierung der gemessenen Aktivitäten der katalytischen Materialien bei der Maximaltemperatur berücksichtigen.

Eine exakte Bestimmung der katalytischen Aktivität ist auf Grund des großen Temperaturunterschiedes nicht mehr möglich. Es wurden aber Trends und Informationen über die Aktivität von Materialien oberhalb 525 °C gewonnen.

Technische Modifikationen wären ohne weiteres durchführbar, um jede Katalysatorschüttung mit einem eigenen Thermoelement zu versehen und damit eine exakte Temperatur der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zu messen, was die Aussagekraft der katalytischen Daten erhöhen würde. Hierauf wurde aber im Rahmen dieser Arbeit aus Kostengründen verzichtet.

5.1.3.6 Strömungsgeschwindigkeiten

Beruhend auf den Erfahrungen mit dem ersten Parallelreaktor (Kapitel 5.1.1.5) wurde hier ein entsprechendes System adaptiert. Die Feinjustierung des Volumenstroms zum Gaschromatographen-System erfolgt mittels elektronischem Massendurchflußregler der Firma *BRONKHORST* Typ *F-201D-FA-33V*. Dieser Massendurchflußregler benötigt einen Druckunterschied von 0,075 bar. Dieser Druck wird auch auf der Abgasleitung mittels *SWAGELOK*-Feinregelventil eingeregelt und mittels Federmanometer kontrolliert. Der Massendurchflußregler ist auf 30 ml min^{-1} einer Mischung von 70 % Ar, 20 % CH_4 und 10 % O_2 bei einem anliegenden Eingangsdruck von 1,1 bar und einem Ausgangsdruck von 1,025 bar kalibriert. Die eventuellen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeiten resultieren aus den Unterschieden der Gesamtströmungswiderstände, die sich aus den Strömungswiderständen der einzelnen Katalysatoraufnahmen, Kapillaren, Multiportventilkanal, Katalysatorpatronen und Katalysatorschüttungen zusammensetzen. Mit Hilfe dieses Massendurchflußreglers werden diese eventuellen Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeiten ausgeschlossen, indem der Massendurchflußregler die Strömungsgeschwindigkeiten regelt. Ist der Strömungswiderstand (von der Katalysatorschüttung, Katalysatorpatrone, Katalysatoraufnahme, Kapillare bis zum Abnehmer des Multiportventils) des zu messenden Kanals zu klein im Vergleich zu den anderen Kanälen, so würde mehr Gas in die Analysatorleitung strömen. In diesem Fall erhöht der Massendurchflußregler den Strömungswiderstand. Dies funktioniert auch beim umgekehrten Fall, in dem der

Massendurchflußregler den Strömungswiderstand erniedrigt. Somit justiert der Massendurchflußregler den Gasstrom fein, so daß alle Katalysatoren unter nahezu identischen Flußbedingungen beim Zeitpunkt der Messung getestet werden und eine genaue Bestimmung der Raumgeschwindigkeit gewährleistet ist. Die Bestimmung der exakten Raumgeschwindigkeit ist nur nachträglich möglich, da die Änderung der thermischen Leitfähigkeit von den Änderungen der Gaszusammensetzung abhängig ist, diese wiederum abhängig vom Umsatz und Selektivität. Umsatz und Selektivität sind aber erst nach der gaschromatographischen Analyse und Auswertung bekannt. Diese Tatsache wird für die untersuchte Reaktion als nicht substantiell angesehen, da sich die thermische Leitfähigkeit für eine Gaszusammensetzung von 20 % CH_4, 10 % O_2 in Ar zwischen 0 % und 100 % Umsatz ungefähr um 10 % verändert. Die Änderung der thermischen Leitfähigkeit für eine Gaszusammensetzung von 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar zwischen 0 % und 100 % Umsatz beträgt ungefähr 4 %. Aus diesem Grund wird der Effekt im vorliegenden Fall vernachlässigt.

Die Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeiten über die einzelnen Katalysatoraufnahmen wurde mit einem elektronischen Massendurchflußmesser (*BRONKHOST*, *F-111C-HA-33V*) unter Umgehung des Massendurchflußreglers vor dem Gaschromatographen-System durchgeführt. Idealerweise sollte das durchströmende Reaktionsgas an allen Katalysatoraufnahmen die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Dies wäre bei einem Gesamtgasstrom von 735 ml min^{-1} genau 15 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme. In Stellung Katalysatoraufnahme 1 des Multiportventils, d.h. der Gasstrom der Katalysatoraufnahme 1 ist auf den Analysator geschaltet, die restlichen 48 Gasströme gelangen über die gemeinsame Abgasleitung in den Abzug, wird in der Abgasleitung das *SWAGELOK*-Feinregelventil eingestellt. Die Einstellung dient zur Änderung des Strömungswiderstands (Restriktion) in der Abgasleitung, so daß sich der gewünschte Volumenstrom der Katalysatoraufnahme 1 einstellt.

Ist der Strömungswiderstand in der Abgasleitung zu groß, so strömt mehr Reaktionsgas durch die Analysatorleitung und ist der Strömungswiderstand zu klein eingestellt, so strömt mehr Reaktionsgas durch die Abgasleitung.

Bei der Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeiten über die einzelnen Katalysatoraufnahmen werden die einzelnen Strömungsgeschwindigkeiten

nacheinander und relativ zu der geregelten Katalysatoraufnahme 1 gemessen. Sind die Werte der relativen Strömungsgeschwindigkeiten in einem gewissen Rahmen homogen, so liegt auch während der ungeregelten Dauer, während alle anderen Katalysatoraufnahmen auf die Abgasleitung geschaltet sind, eine homogene Flußverteilung vor und die Katalysatoren befinden sich annähernd im stationären Zustand. Untersuchungen ergaben, daß für die Methanoxidation minimale Änderungen der Volumenströme beim Umschalten auf die feingeregelte Analysenleitung keinen Einfluß auf die gemessene Aktivität und Selektivität der untersuchten Katalysatorsysteme haben.

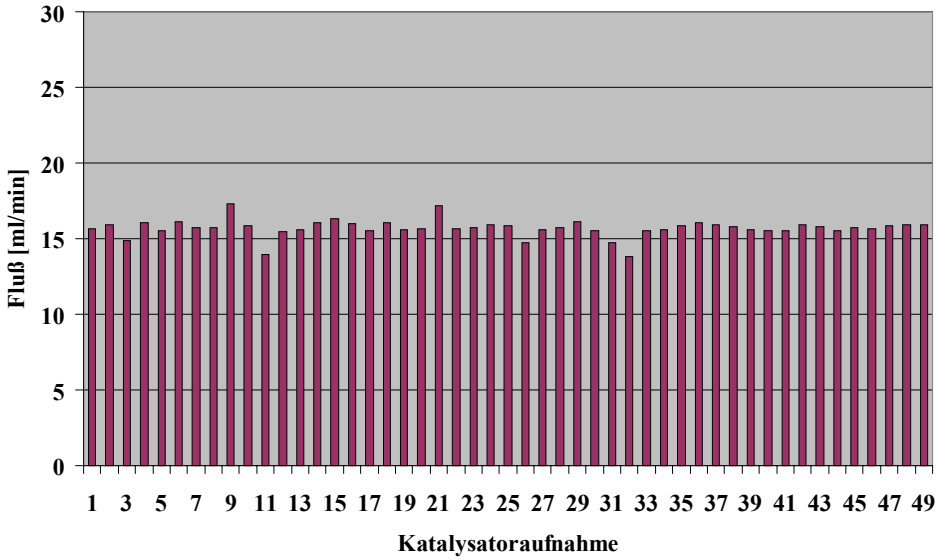


Abbildung 5-42: Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors. Eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 15 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.

Wie Abbildung 5-42 zeigt, liegt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit durch jede dieser 49 Katalysatoraufnahmen bei 15,7 ml min^{-1} mit einer Standardabweichung von 0,6 ml min^{-1}. Die minimale Strömungsgeschwindigkeit liegt bei 13,8 ml min^{-1} und die maximale Strömungsgeschwindigkeit bei 17,3 ml min^{-1}. Der Grund für die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in der Leitung zum Analysator ist der unterschiedliche Strömungswiderstand der Abgasleitung und der Analysatorleitung. In den vorliegenden Messungen wurde der Strömungswiderstand in der Abgasleitung zu niedrig eingestellt, so daß mehr Reaktionsgas durch die Analysatorleitung strömte. Strömte durch die Analysatorleitung 15,7 ml min^{-1} anstelle der vorgesehenen 15,0 ml min^{-1}, so erniedrigte sich der Gasstrom (48 * 15,0 ml min^{-1} = 720 ml min^{-1}) der restlichen

48 Katalysatoraufnahmen, die auf die Abgasleitung geschaltet sind, um den entsprechenden Bruchteil von 0,7ml min^{-1}.

In Abbildung 5-43 ist die Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten über die einzelnen Katalysatoraufnahmen gezeigt. Die Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeiten gegen Ende der Arbeit zeigte, daß einige der Kapillaren nahezu vollständig (Katalysatoraufnahmen 16, 21 und 36) oder teilweise (Katalysatoraufnahme 3 und 5) blockiert sind. Die Versuche, die Kapillaren durch mechanische Einwirkungen oder Druckluftspülungen durchgängig zu machen, schlugen fehl. Der Austausch einzelner Kapillaren ist auf Grund der beengten Platzverhältnisse, wie aus Abbildung 5-25 ersichtlich, nicht möglich. Aus diesem Grund ist eine Reparatur nur durch den kompletten Austausch aller Kapillaren und Dichtungen realisierbar. Da dies ist ein sehr zeitaufwendiges Verfahren ist, wurde auf eine Reparatur zu diesem Zeitpunkt verzichtet und die blockierten Positionen bei der Evaluation von Katalysatoren außer Betracht gelassen und für die weiteren Versuche der Gesamtfluß unter der Annahme von vier vollständig blockierten Kanälen entsprechend verringert.

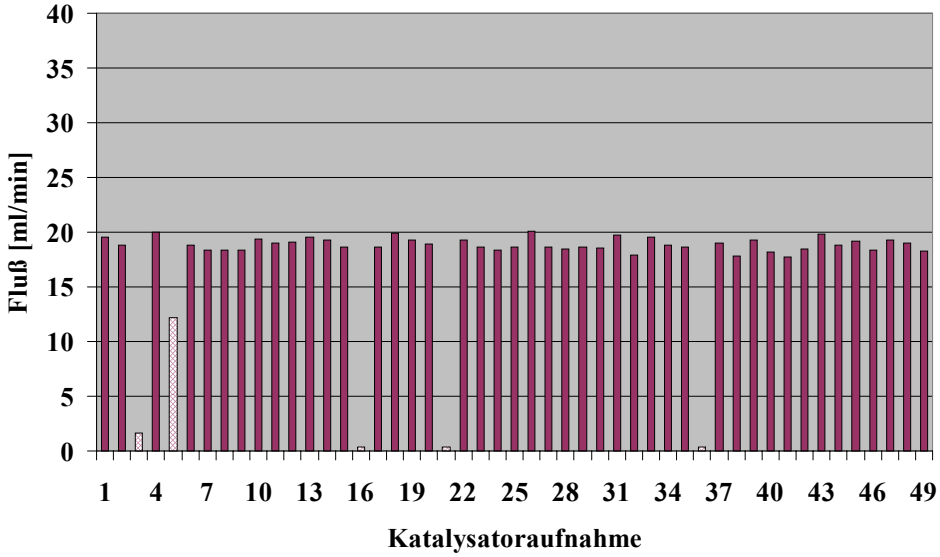


Abbildung 5-43: Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit teilweise oder vollständig blockierten Kapillaren. Eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.

Wenn man die blockierten Kanäle außer Acht läßt, so ergibt sich eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 18,9 ml min^{-1} mit einer Standardabweichung von

0,57 ml min^{-1}. Die minimale Strömungsgeschwindigkeit liegt bei 17,7 ml min^{-1} und die maximale Strömungsgeschwindigkeit bei 20,1 ml min^{-1}.

5.1.3.7 Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme

Um einen Einfluß der einzelnen Katalysatoraufnahme auf den katalytischen Umsatz auszuschließen, wurde in jede Position der Katalysatoraufnahme jeweils ein gleicher Katalysator eingebracht, der mittels einer automatisierten Synthese individuell hergestellt worden war. Dieser Test überprüft somit nicht nur die Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme, sondern auch die schon in Kapitel 4.4.1 beschriebene Reproduzierbarkeit der automatisierten Synthese. Die Katalysatoren wurden nicht nochmals besonders abgewogen, sondern möglichst vollständig aus den Präparationsplatten in die Katalysatorpatronen umgefüllt. Die Katalysatorpatrone in Position 26 wurde mit 100 mg Trägermaterial (α-Al_2O_3) gefüllt.

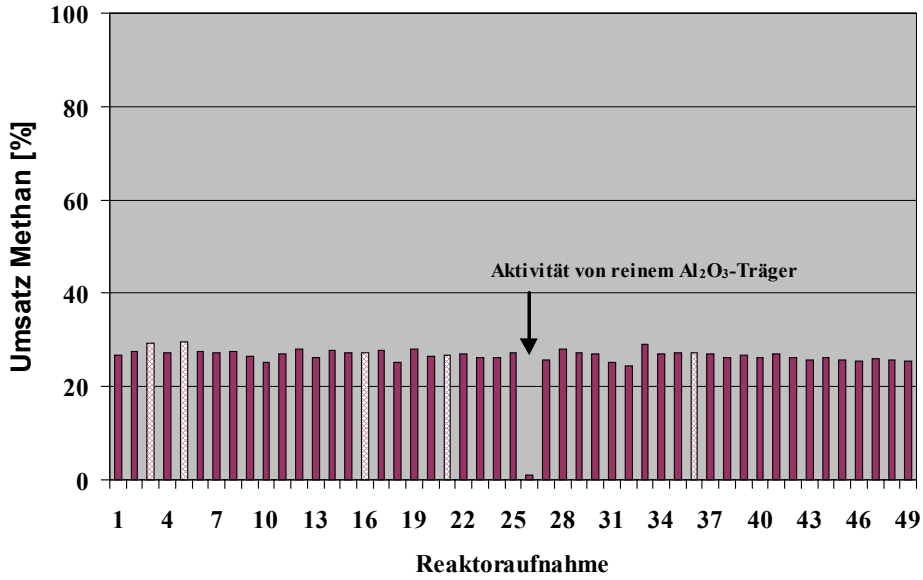


Abbildung 5-44: Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3-Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5% CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

In Abbildung 5-44 ist der Umsatz der Proben in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme gezeigt. Man kann bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C keinen signifikanten Unterschied in den Umsätzen der Katalysatoren zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen erkennen. Der Umsatz in den verschiedenen

Bohrungen bei gleichen Katalysatoren (2% Cu/Al_2O_3) unterscheidet sich um nicht mehr als 5 %. Der Mittelwert des Umsatzes aller relevanten 43 Katalysatoren beträgt 26,7 % mit einer Standardabweichung von ± 0,9 % entsprechend einem relativen Fehler von ± 3,5 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 24,4 % in Katalysatoraufnahme 32 und der maximale Wert des katalytischen Umsatzes in Katalysatoraufnahme 33 29,0 %.

Bei einer höheren Reaktionstemperatur erhöhen sich die katalytischen Umsätze. In Abbildung 5-45 ist der Umsatz der Proben in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C gezeigt.

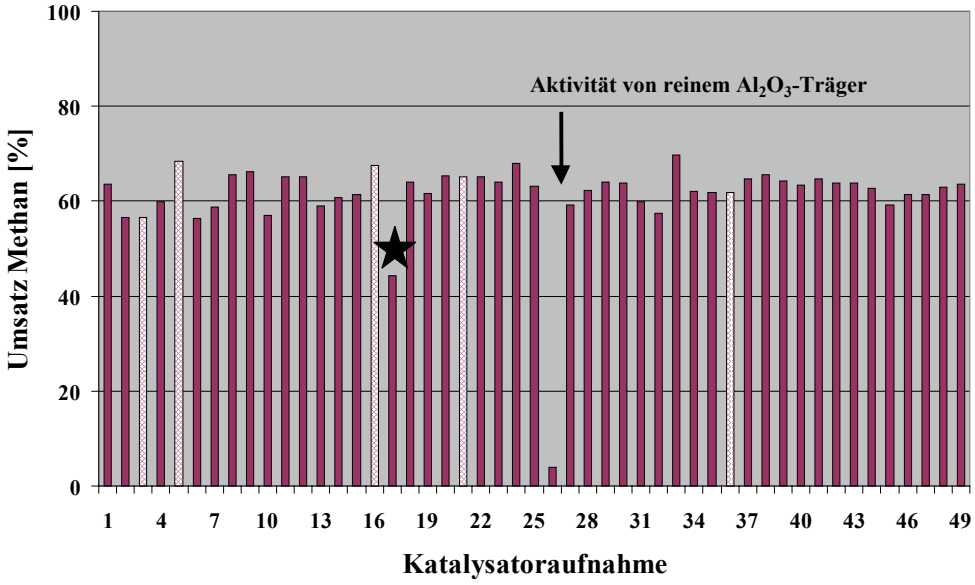


Abbildung 5-45: Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Man kann einen Unterschied von bis zu 13,3 % in den Umsätzen der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatoraufnahmen erkennen. Der Mittelwert des Umsatzes aller relevanten 42 Katalysatoren beträgt 62,7 % mit einer Standardabweichung von ± 3,0 % entsprechend einem relativem Fehler von ± 4,8%. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 56,4 % in Katalysatoraufnahme 6, maximaler katalytischer Umsatz wird in Katalysatoraufnahme 33 mit 69,7 % erreicht. Die mit "*" gekennzeichneten Katalysatoren in Katalysatoraufnahme 17 (Abbildung 5-45) und in Katalysatoraufnahme 6 (Abbildung 5-46) zeigen ein Phänomen, das in unregelmäßigen Abständen auftrat: Dabei handelte es sich um ein Absinken des Umsatzes, für das im

Rahmen der Arbeit keine Erklärung gefunden werden konnte. Dies konnte normalerweise behoben werden, indem der Test wiederholt wurde. Da dies zur Detektion von Aktivierungs- oder Deaktivierungsverhalten von Katalysatoren ohnehin notwendig ist, wird dieser Meßfehler normalerweise identifiziert. Im vorliegenden Fall wurden aber diese Katalysatoren nicht zweimal vermessen. Für die Auswertung und Berechnung der mittleren Umsätze und der Standardabweichung wurden diese beiden Meßpunkte nicht berücksichtigt.

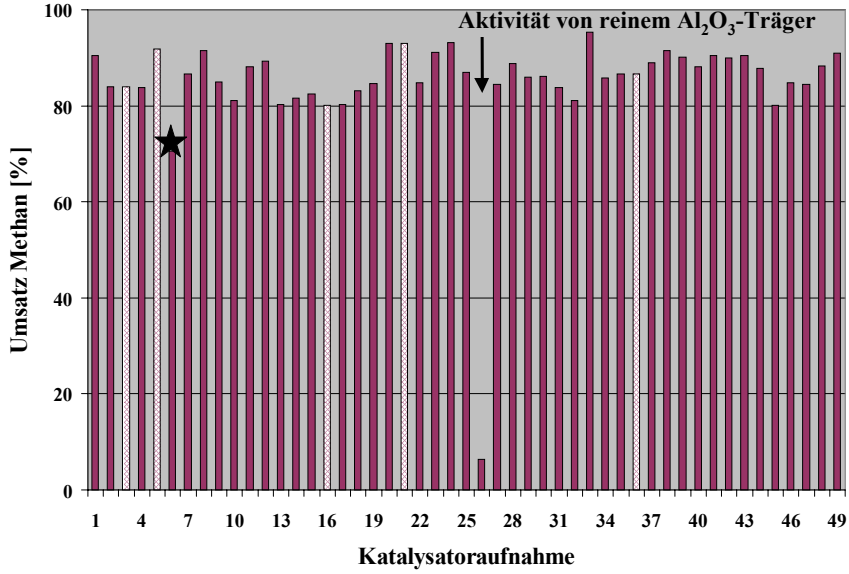


Abbildung 5-46: Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3-Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

In Abbildung 5-46 ist der Umsatz der Proben in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme bei der maximalen Reaktionstemperatur von 550 °C gezeigt. Man erkennt einen Unterschied in den Umsätzen der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatoraufnahmen. Die Schwankungen liegen im Bereich von ± 6,6 % mit einer maximalen Abweichung vom Mittelwert von + 7,7 % auf Katalysatoraufnahme 33. Der Mittelwert des Umsatzes aller relevanten 42 Katalysatoren beträgt 86,8 % mit einer Standardabweichung von ± 3,9 % entsprechend einem relativen Fehler von ± 4,5 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 80,2 % in Katalysatoraufnahme 45, der maximale Wert des katalytischen Umsatzes in Katalysatoraufnahme 33 beträgt 95,3 %.

Die Abweichungen der Umsätze beruhen auf einer Summierung von unterschiedlichen Fehlerbeiträgen. Im vorliegenden Fall waren dies einerseits Fehler aus der Synthese und andererseits die Fehler aus dem katalytischen Test. Die Fehler der katalytischen Tests beruhen auf den apparativen Meßfehlern des Gaschromatographen-Systems, Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung, auf Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit, auf Einwaagefehlern und Unterschieden in der Katalysatorschüttung.

Die Messungen zur Zuverlässigkeit des Systems wurden alle unter Bedingungen durchgeführt, bei denen die Umsätze geringer als 100 % waren. Bei 100 % Umsatz sind keine Aktivitätsunterschiede meßbar.

5.1.3.8 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse wurde mit Katalysatormaterial aus einem einzigen Ansatz überprüft. Beim Katalysator handelt es sich um 2,5 % Pt/TiO_2. Die Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Tagen unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Die Katalysatorpatronen waren jeweils mit 100 mg Katalysator als Splitmaterial mit einer Splitfraktion von 500-1000 µm gefüllt. Als Standard-Reaktionsgas wurde 20 % CH_4, 10 % O_2 in Ar eingesetzt, wobei die Gasgeschwindigkeit 15 ml min^{-1} pro Katalysatorbett betrug. Hierdurch erhielt man eine einheitliche Raumgeschwindigkeit von 9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Die Reaktionstemperatur betrug 325 °C.

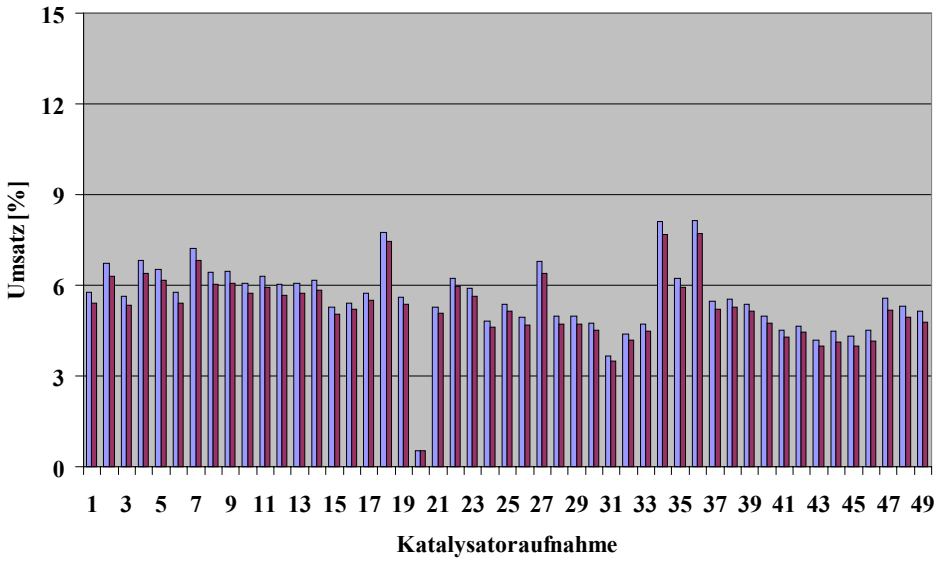


Abbildung 5-47: Reproduktion der katalytischen Tests zur Methan-Oxidation an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors.

Wie Abbildung 5-47 zeigt, konnten die Umsätze an jeder Katalysatoraufnahme reproduziert werden. Die Umsätze variieren im Mittel um -0,3 %. Die maximale Veränderung liegt bei Katalysatoraufnahme Nummer 34 vor. Hier variiert der Umsatz um 0,4 %. Die Versuche zur Reproduzierbarkeit wurden zu einem frühen Zeitpunkt der Untersuchungen an diesem Reaktormodell durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren einerseits die Versuche zur homogenen Temperaturverteilung noch nicht durchgeführt und andererseits der Massendurchflußregler nicht integriert. Die großen Schwankungen zwischen den Aufnahmen werden hauptsächlich auf die inhomogene Temperaturverteilung und auf die fehlende Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeiten, wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, zurückgeführt.

5.1.3.9 Beeinflussung des katalytischen Umsatzes durch benachbarte Katalysatoren

Ein Hinweis auf thermische Kopplung von benachbarten Katalysatoraufnahmen wurde bei den Zünd-Lösch-Multistabilitäten (im folgenden Kapitel 5.1.3.12) beobachtet. Daher wurden Versuchsreihen zur Untersuchung der thermischen Kopplung durchgeführt. Im ersten Versuch wurden alle Katalysatoraufnahmen mit Cu/Al_2O_3 Katalysator bestückt und getestet. Anschließend wurden 15 Katalysatorpatronen

ausgetauscht und entsprechend mit aktiveren Pt/TiO_2 Katalysatoren bestückt und erneut im zweiten Versuch getestet.

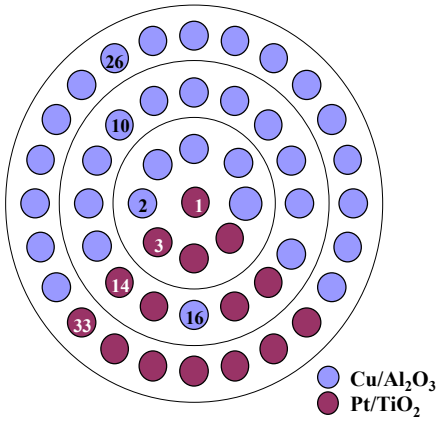


Abbildung 5-48: Austauschmuster für den zweiten Teil der Versuchsreihe zur Überprüfung der thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39.

In Abbildung 5-48 sind die entsprechenden Katalysatoraufnahmen gekennzeichnet, in denen ein Austausch des Katalysatormaterials vorgenommen wurde. Der Cu/Al_2O_3-Katalysator in Katalysatoraufnahme 16 ist nun von aktiveren Pt/TiO_2-Katalysatoren umgeben. Eine scheinbare Erhöhung der katalytischen Aktivität der Cu/Al_2O_3 Katalysatoren im Vergleich zur vorherigen Referenzmessung wäre ein Indiz für das Vorhandensein einer thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen.

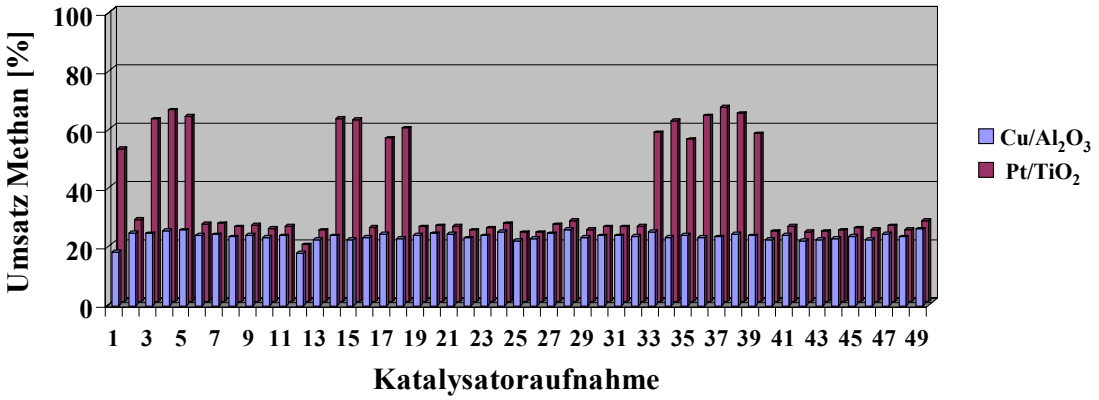


Abbildung 5-49: Katalytischer Test zur thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39, restliche Katalysatoraufnahmen Cu/Al_2O_3 unverändert, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Wie aus Abbildung 5-49 ersichtlich ist, konnte keine thermische Kopplung zwischen benachbarten Katalysatoraufnahmen festgestellt werden, da die Umsätze in jeder nicht

ausgetauschten Katalysatoraufnahme nur im Rahmen der Reproduzierbarkeit des katalytischen Tests schwanken. Die größte Differenz des katalytischen Umsatzes wurde für die Katalysatoraufnahme 16, die sich im Mittelpunkt des ausgetauschten Segments befindet, festgestellt. Die Differenz des katalytischen Umsatzes für den Katalysator in Katalysatoraufnahme 16 betrug + 2 %, was aber immer noch im Rahmen des Meßfehlers liegt. Wenn kein wesentlicher Einfluß der thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen für diese Position mit umgebenen Platin-Katalysatoren mit höherer Aktivität vorliegt, so kann dies für alle anderen räumlich weiter entfernten Katalysatoraufnahmen ausgeschlossen werden.

5.1.3.10 Randgängigkeit

In Abbildung 5-50 ist das Ergebnis des katalytischen Tests zur Untersuchung der thermischen Kopplung bei der maximalen Reaktortemperatur von 550 °C gezeigt. Man kann keinen Unterschied zwischen den katalytischen Umsätzen der Pt/TiO_2- und Cu/Al_2O_3-Katalysatoren erkennen. Deshalb konnte dieses Ergebnis nicht für die Betrachtung der thermischen Kopplung herangezogen werden.

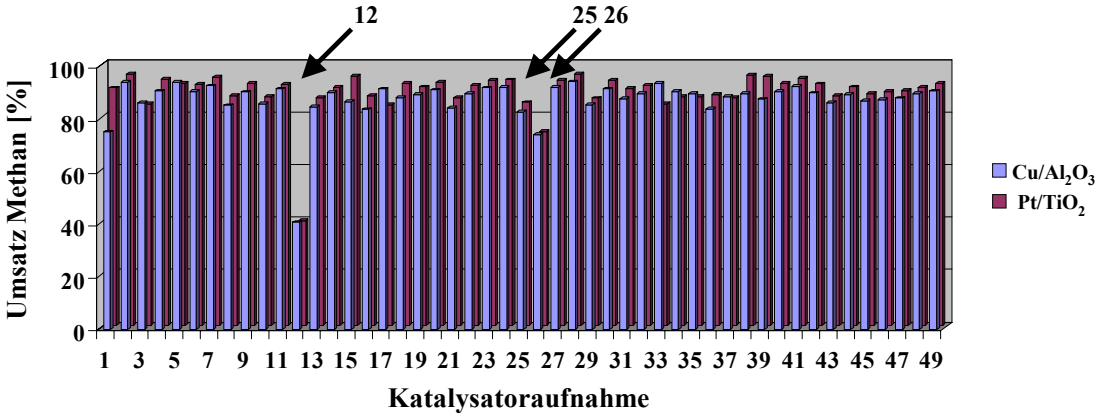


Abbildung 5-50: Katalytischer Test zur thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39, restliche Katalysatoraufnahmen Cu/Al_2O_3 unverändert, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, Position 12, 25 und 26 Randgängigkeit.

In der Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3-Katalysatoren zeigen insbesondere die Katalysatoren in den Positionen 12, 25 und 26 im Vergleich mit allen anderen identischen Katalysatoren einen deutlich niedrigeren katalytischen Umsatz auf. Dies

wurde in einer zweiten Meßreihe, bei der einige Cu/Al_2O_3-Katalysatoren durch Pt/TiO_2-Katalysatoren ausgetauscht wurden, reproduziert. Entscheidend bei diesen Meßreihen war jedoch die Tatsache, daß in keiner Katalysatoraufnahme ein vollständiger Umsatz erhalten wurde. Der gemessene Umsatz der aktiveren Pt/TiO_2- und weniger aktiven Cu/Al_2O_3-Katalysatoren war im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch und lag im Mittel bei 90 %. Vergleichsmessungen in einem konventionellen Einzelrohrreaktor zeigten jedoch für die Cu/Al_2O_3-Katalysatoren unter denselben Bedingungen einen vollständigen Umsatz.

Die Randgängigkeit in den genannten Positionen wurde auf das Herausbohren von Katalysatorpatronen zurückgeführt (Kapitel 5.1.3.1).

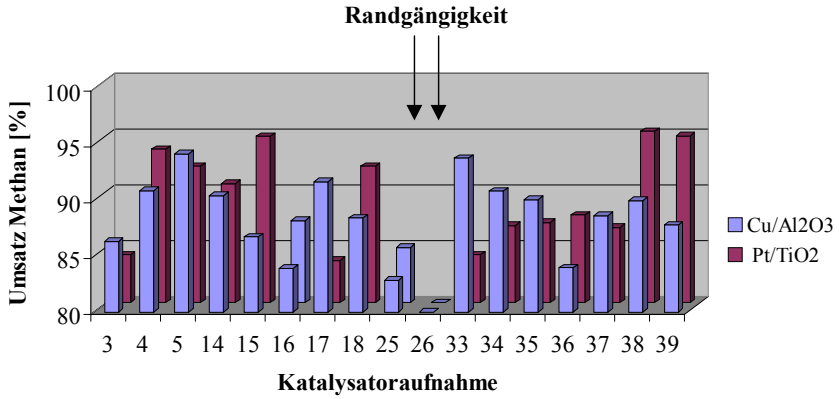


Abbildung 5-51: Katalytischer Test zur Randgängigkeit, ■ Referenzmessung mit Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Messung von Pt/TiO_2, Position 26 bekannte Randgängigkeit, Umsatz kleiner 80 %. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

In Abbildung 5-51 sind die Umsätze einiger katalytischer Materialien in bestimmten Katalysatoraufnahmen detaillierter dargestellt. Es wurden die Katalysatoraufnahmen, die entweder in den zwei Versuchsreihen ausgetauscht wurden (Abbildung 5-48), und das Problem der Randgängigkeit durch Herausbohren von Katalysatorpatronen aufwiesen (25, 26), oder die Katalysatoraufnahme Nr. 16 als Referenz ausgewählt.

Wenn ein vollständiger Umsatz für die Cu/Al_2O_3-Katalysatoren angenommen wird – hierfür sprechen die Vergleichsmessungen im Einzelrohrreaktor – bedeutet dies, daß eine Randgängigkeit für diese und alle anderen Katalysatoraufnahmen vorliegt, da in der Referenzmessung (Abbildung 5-50) in keinem Fall vollständiger Umsatz festgestellt wurde. Für diese Tatsache spricht auch der erhaltene geringere Umsatz der Pt/TiO_2-Katalysatoren im Vergleich zur den vorherigen Referenzmessungen der Cu/Al_2O_3-Katalysatoren auf den Positionen 3, 5, 33, 34, 35, 37. Bei niedrigeren Temperaturen

waren die Pt/TiO_2-Katalysatoren aktiver als die Cu/Al_2O_3-Katalysatoren und weisen nun die gleiche katalytische Aktivität auf.

Der Umfang der Randgängigkeit, also die Menge an Reaktionsgas, die zwischen der Wand der Katalysatoraufnahme und Katalysatorpatrone vorbei strömt, entspricht der Differenz des vollständigen Umsatzes und des gemessenen Umsatzes der Cu/Al_2O_3- und Pt/TiO_2-Katalysatoren. Im vorliegenden Fall schwankt der Umfang der Randgängigkeit zwischen 5 und 12 %, bei einem Mittelwert von 10 %. Dies bedeutet, daß im Mittel ungefähr 10 % des Reaktionsgases nicht durch das Katalysatorbett strömen und deshalb um den Umfang der Randgängigkeit niedrigere Umsätze gemessen werden. Der Umfang der Randgängigkeit hängt von mehreren Faktoren, wie der Qualität und dem Alter der Glimmerdichtungen in der Einsetzplatte, der Art des Einbringens der Einsetzplatte, der Katalysatoraufnahme (Nr. 25, 26) und den verwendeten Katalysatorpatronen ab und kann nicht exakt festgestellt werden. Der Umfang der Randgängigkeit unterscheidet sich von Meßreihe zu Meßreihe, wie dies am Beispiel der Katalysatoraufnahme Nr. 17 und Nr. 33 in Abbildung 5-50 verdeutlicht ist. Der gemessene Umsatz der Cu/Al_2O_3 Katalysatoren in diesen Positionen ist größer als der Pt/TiO_2 Katalysatoren. Bei der Auswertung der Experimente muß man die Randgängigkeit berücksichtigen. Die Diskrepanz zwischen theoretischem und tatsächlichem Umsatz steigt mit steigenden Umsätzen. Die Vergleichbarkeit der experimentellen Daten ist aber gegeben, nur müssen die Ergebnisse bei mittleren Umsätzen mit Fehlergrenzen von ± 5 % bei halbem Umsatz und bei hohen Umsätzen mit größeren Fehlergrenzen (± 10 % bei Totalumsatz) betrachtet werden.

5.1.3.11 Katalytische Untersuchungen an einigen Katalysatorsystemen für die Methan-Oxidation

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität der verschiedenen Katalysatoren wurde in den meisten Fällen bei drei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich 350 °C, 450 °C und 550 °C durchgeführt, um einen Überblick über die aktiven Katalysatoren zu erhalten und eine mögliche Zündtemperatur der weniger aktiven Materialien zu ermitteln. Bei keinem der untersuchten Katalysatoren wurden nennenswerte Mengen an

Partialoxidationsprodukten beobachtet. Dies kann auf die katalytische Leeraktivität des Reaktors (Kapitel 5.1.3.4) zurückgeführt werden. Die katalytische Leeraktivität des Reaktors trat im Laufe der Arbeit aufgrund der thermischen Belastung auf. Der Zeitpunkt konnte nicht genau ermittelt werden. Die meisten Untersuchungen an Katalysatoren wurden am Ende dieser Arbeit durchgeführt, nachdem der Reaktor optimiert und validiert war. Es stand nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit, neue Katalysatoren und Katalysatorsysteme zu entdecken, sondern die Technologien für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung zu entwickeln und zu validieren. Tatsächlich wurden keine vielversprechenden Katalysatoren entdeckt, die über den Stand der Forschung hinausgehen. Im folgendem sind einige Beispiele aufgeführt.

Um die Leistungsfähigkeit und Geschwindigkeit von "High-Throughput-Techniken" zu evaluieren, wurde eine Bibliothek aus 44 Katalysatoren synthetisiert, getestet und ausgewertet. Abbildung 5-52 zeigt die Ergebnisse, die an der Bibliothek von Cu/Mo/W innerhalb von drei Tagen generiert wurden. Dieser Zeitraum umfaßt alle Aktivitäten, von der Synthese bis hin zur Auswertung, wobei sowohl reduzierte als auch oxidierte Katalysatoren vermessen wurden.

Die Katalysatoren basierten auf den Elementen Kupfer, Molybdän und Wolfram mit insgesamt 5 Gew % Aktivkomponente. Die einzelnen Aktivkomponenten Cu, Mo und W variierten in 1 Gew % Schritten zwischen 0 und 5 Gew %. Die Katalysatoren wurden mit dem Pipettierroboter und der Methode der automatisierten Tränkimprägnierung mit Mischschritt (Kapitel 4.2) hergestellt. Die Synthese dauerte einen Tag und es wurde über Nacht (450 °C, 5 h) calciniert. Anschließend wurden die Katalysatoren im Parallelreaktor bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (350 °C und 450 °C) sowie im unreduzierten und im reduzierten Zustand getestet. Die Reduktion mit 10 % Wasserstoff in Ar bei 450 °C erfolgte nach den Tests im unreduzierten Zustand.

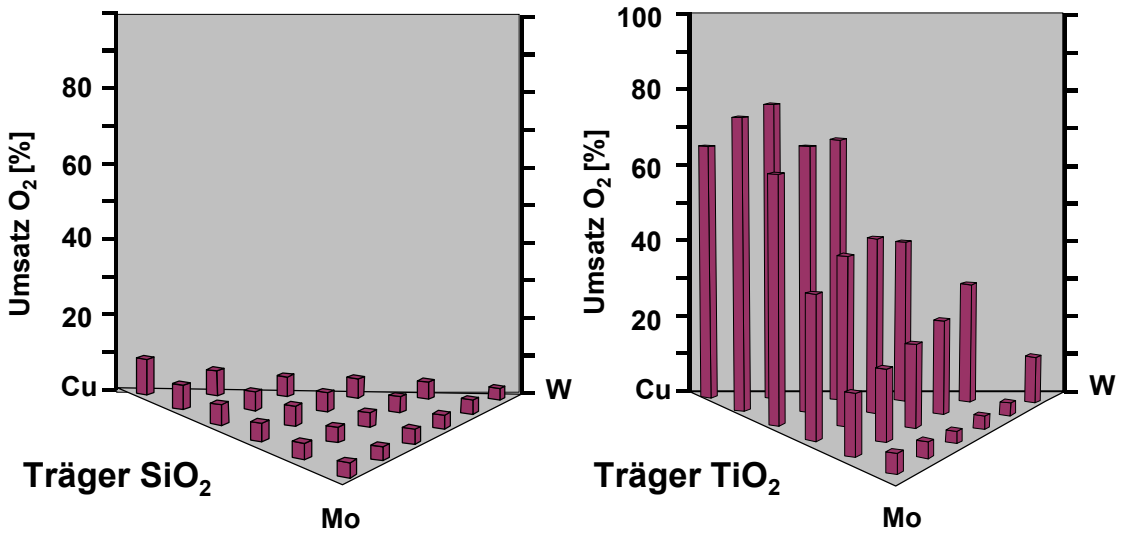


Abbildung 5-52: Paralleler Test eines Dreikomponenten-Systems mit Σ 5 Gew % Cu/Mo/W auf zwei unterschiedlichen Trägern (SiO_2, TiO_2), reduziert mit 10 % H_2 in Ar bei 450 °C, 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, 450 °C, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Wie aus Abbildung 5-52 ersichtlich ist TiO_2 für diese Katalysatoren der bessere Träger und kupferreiche Katalysatoren weisen eine höhere Aktivität für die Methanoxidation auf als kupferarme. Bei diesem katalytischen Test wies der 4 % Cu, 1 % W auf TiO_2 Katalysator den höchsten Umsatz von 87 % auf, gefolgt von dem Katalysator 4 % Cu und 1 % Mo auf TiO_2 mit 84 % O_2-Umsatz. Es wurden generell keine Unterschiede in der Aktivität zwischen reduzierten und unreduzierten Zustands beobachtet. Die Abweichungen liegen fast überall im Rahmen der Meßgenauigkeit des apparativen Aufbaus. Der einzige Unterschied in der katalytischen Aktivität zwischen reduziertem und unreduziertem Katalysator wurde für den 5 Gew % W/TiO_2-Katalysator gefunden. Für diesen Katalysator betrug der Wert des O_2-Umsatzes 4,3 % im unreduzierten Zustand und 13,9 % im reduzierten Zustand. Zusammenfassend konnten 42 Katalysatoren auf zwei Trägermaterialien in drei Tagen hergestellt, unter verschiedenen Bedingungen getestet und ausgewertet werden.

Eine Bibliothek mit 64 Katalysatoren aus sechs den Einzelkomponenten (Pt, Zr, V, Cu, Ni und Ba) wurde mittels vier Präparationsplatten und dem Pipettierroboter hergestellt. Dabei wurde für die Herstellung die Methode der Tränkimprägnierung ohne vorherige Mischung der Einzelkomponenten und mit Zwischentrocknungsschritt von jeweils 30 min bei 90 °C im Trockenschrank gewählt. Die Dotierung der Katalysatoren geschah nach dem Schema, das in Abbildung 5-53 gezeigt ist.

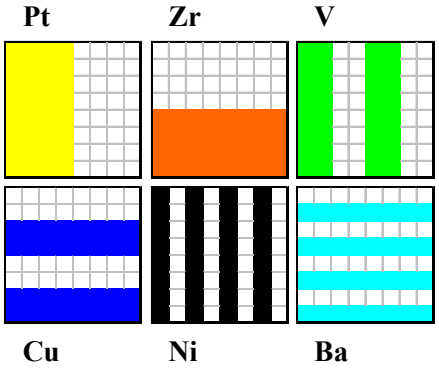


Abbildung 5-53: Prinzip des Syntheseschemas für eine Bibliothek mit 64 Katalysatoren aus den 6 Komponenten zur Darstellung aller 64 möglichen Kombinationen.

Die Präparationsplatten wurden so angeordnet, daß eine 8x8 Matrix gebildet wurde. Die ersten vier Spalten wurden mit Platinmetallsalzlösung imprägniert, so daß eine Beladung mit 1 Gew % an Platin erreicht wurde. Anschließend wurden alle vier Präparationsplatten bei 90 °C für 30 min in den Trockenschrank gestellt. Nach diesem Schritt wurden die vier letzten Reihen mit Zirconiumsalzlösung imprägniert, so daß auch eine Beladung mit 1 Gew % Zr erreicht wurde. Daran schloß sich ein Temperschritt im Trockenschrank an. Die Imprägnierung der folgenden Vanadium-, Kupfer-, Nickel- und Barium-Komponenten lief nach dem gleichen Schema ab.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Pt, V, Ni	Pt, V	Pt, Ni	Pt	V, Ni	V	Ni	
2	Pt, V, Ni, Ba	Pt, V, Ba	Pt, Ni, Ba	Pt, Ba	V, Ni, Ba	V, Ba	Ni, Ba	Ba
3	Pt, V, Cu, Ni	Pt, V, Cu	Pt, Cu, Ni	Pt, Cu	V, Cu, Ni	V, Cu	Cu, Ni	Cu
4	Pt, V, Cu, Ni, Ba	Pt, V, Cu, Ba	Pt, Cu, Ni, Ba	Pt, Cu, Ba	V, Cu, Ni, Ba	V, Cu, Ba	Cu, Ni, Ba	Cu, Ba
5	Pt, Zr, V, Ni	Pt, Zr, V	Pt, Zr, Ni	Pt, Zr	Zr, V, Ni	Zr, V	Zr, Ni	Zr
6	Pt, Zr, V, Ni, Ba	Pt, Zr, V, Ba	Pt, Zr, Ni, Ba	Pt, Zr, Ba	Zr, V, Ni, Ba	Zr, V, Ba	Zr, Ni, Ba	Zr, Ba
7	Pt, Zr, V, Cu, Ni	Pt, Zr, V, Cu	Pt, Zr, Cu, Ni	Pt, Zr, Cu	Zr, V, Cu, Ni	Zr, V, Cu	Zr, Cu, Ni	Zr, Cu
8	Pt, Zr, V, Cu, Ni, Ba	Pt, Zr, V, Cu, Ba	Pt, Zr, Cu, Ni, Ba	Pt, Zr, Cu, Ba	Zr, V, Cu, Ni, Ba	Zr, V, Cu, Ba	Zr, Cu, Ni, Ba	Zr, Cu, Ba

Abbildung 5-54: Zuordnung der Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren, alle Komponenten haben einen Gehalt von 1 Gew % bezogen auf den Träger Aluminiumoxid, Reihenfolge der Dotierung mit jeweils einem Trockenschritt von 30 min bei 90 °C.

Die genaue Zusammensetzung (jeweils 1 Gew % der Aktivkomponente) und Benennung der Katalysatoren ist der Abbildung 5-54 zu entnehmen. Die Ergebnisse des Tests der 64 Katalysatoren sind in Abbildung 5-55 dargestellt.

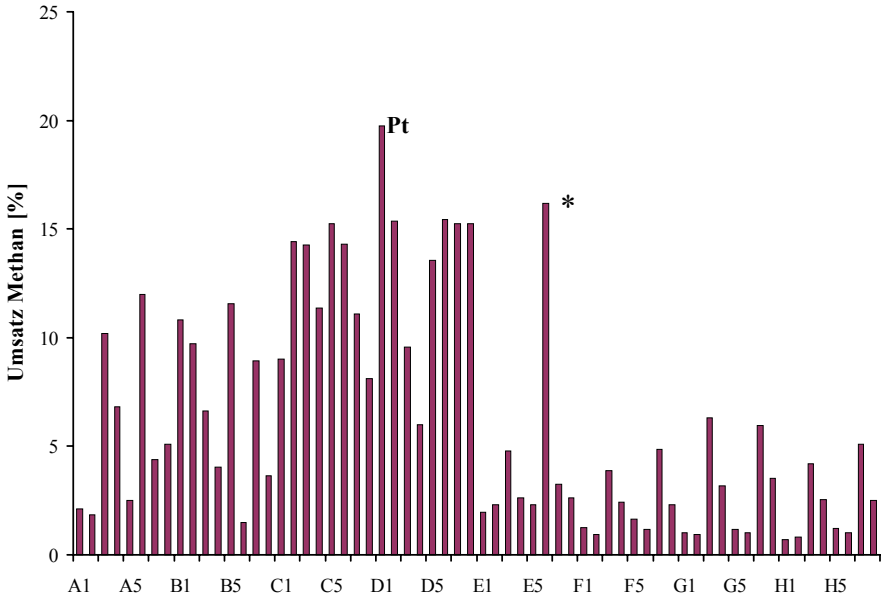


Abbildung 5-55: Aktivität in der Methanoxidation unterschiedlicher Katalysatoren. Die Katalysatoren weisen 0 (H1) bis 6 (C8) Aktivkomponenten auf. Der mit * gekennzeichnete Katalysator wurde wahrscheinlich mit einem anderen unbekannten Katalysator vertauscht. 20 % CH_4, 10 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}g_{(Katalysator)}$.

Am aktivsten waren grundsätzlich die Katalysatoren, die Platin enthielten. Dies ist an den Meßergebnissen in der linken Hälfte der Abbildung 5-55 zu erkennen. Alle Katalysatoren von A1 bis einschließlich D8 besitzen einen Platinanteil. Der aktivste Katalysator basiert nur auf der Aktivkomponente Platin. Der mit * gekennzeichnete Zr, V, Ni, Ba-Katalysator (E6) wurde wahrscheinlich mit einem anderen Katalysator mit Platin-Aktivkomponente vertauscht. Die Gefahr eines versehentlichen Vertauschen von Katalysatoren ist beim Einfüllen des Katalysatormaterials in die Katalysatorpatronen und beim Bestücken des Reaktors gegeben. Auch die Vanadium-haltigen Katalysatoren zeigten eine gewisse Aktivität, die Zirconium-basierten Materialien waren am wenigsten aktiv. Im wesentlichen wurde Totaloxidation beobachtet. Methanol und Methanal/Ethen traten nur in minimalen Spuren auf. Diese vorgestellten Ergebnisse wurden am Anfang der Untersuchungen mit diesem Reaktor gemacht und die thermische Beanspruchung war zu diesem Zeitpunkt noch nicht groß gewesen, so daß Partialoxidationsprodukte nicht durch die Leeraktivität weiteroxidiert wurden. Es wurden geringe Spuren an Methanol und maximal 0,06 % an Methanal/Ethen gefunden. In späteren Meßreihen konnte dies aufgrund der katalytischen Leeraktivität des Reaktors nicht wieder reproduziert werden.

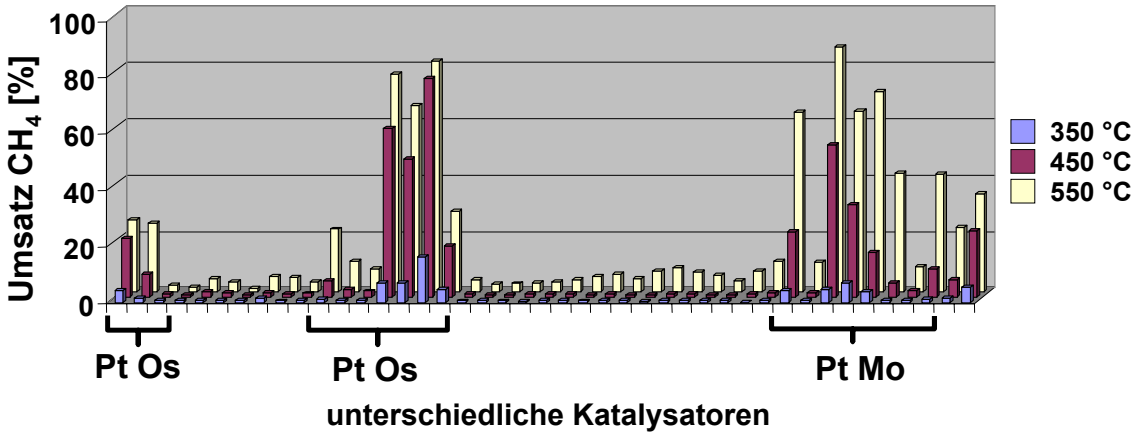


Abbildung 5-56: Paralleler Test von verschiedenen heterogenisierten Kolloid-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien, 1,5% CH_4, 6% O_2 in Ar.

Eine andere untersuchte Bibliothek war auf der Basis von Edelmetall-Legierungskatalysatoren aufgebaut, die von M. Lopez[4] von der Arbeitsgruppe Reetz aus dem MPI für Kohlenforschung zur Verfügung gestellt wurden. Abbildung 5-56 zeigt einen Teil der Ergebnisse der Untersuchungen an diesen Katalysatoren. Alle Katalysatoren, die Platin als Edelmetallkomponente enthielten, waren für die Methanoxidation bei 350 °C teilweise aktiv. Allerdings waren die Ergebnisse nicht so vielversprechend, daß sich weitere intensive Untersuchungen dieser Materialien gelohnt hätten. Auch wurden in keinem Falle nennenswerte Mengen von Partialoxidationsprodukten beobachtet. Daher wurden nach der Untersuchung von 86 derartigen Katalysatoren die Tests an diesem System eingestellt.

5.1.3.12 Vergleich der katalytischen Ergebnisse aus dem Parallel-Reaktor mit einem konventionellen Laborreaktor

Zwei Katalysatoren wurden zusätzlich in einem konventionellen Festbettreaktor getestet, um die im Parallelreaktor ermittelten Daten zu validieren. Materialien mit mittlerer Aktivität erlaubten den aussagekräftigsten Vergleich zwischen dem parallelen und dem konventionellen System, da die gesamten Temperatur-Umsatzkurven verglichen werden konnten. Im konventionellen Test wurde Stickstoff anstatt Ar als Inertgas benutzt. Wie aus Abbildung 5-57 hervorgeht, unterscheiden sich die Zündkurven, die im parallelen und konventionellen Reaktor gemessen wurden, um

höchstens 25 °C. Die Temperatur-Umsatzkurve besonders für den hochaktiven Pt/TiO_2-Katalysator ist deckungsgleich. Die größeren Abweichungen insbesondere bei hohen Umsätzen des niedrigaktiven Cu/Al_2O_3-Katalysators beruhen auf unterschiedlichen Wärmeabfuhrbedingungen des Parallelreaktors und des konventionellen Festbettreaktors. Die Eigenschaften des Festbettreaktors liegen näher an einem adiabatischen System, so daß höhere Umsätze bei identischen Ofentemperaturen festgestellt wurden. Dies wird auf den größeren Innendurchmesser zurückgeführt, wodurch die Wärmeabfuhr aus dem Zentrum des Katalysatorbetts schwieriger ist. Weiterhin kann hierzu auch der Luftspalt zwischen Reaktorwand und dem Mantelofen beitragen. Ein weiterer Erklärungsansatz liegt in der Randgängigkeit. Wie im Kapitel 5.1.3.10 dargelegt, kann die auftretende Randgängigkeit zu einem bis zu 10 % niedrigeren Umsatz führen, wie dies auch für das Cu/Al_2O_3-System in der Abbildung 5-57 beobachtet wird.

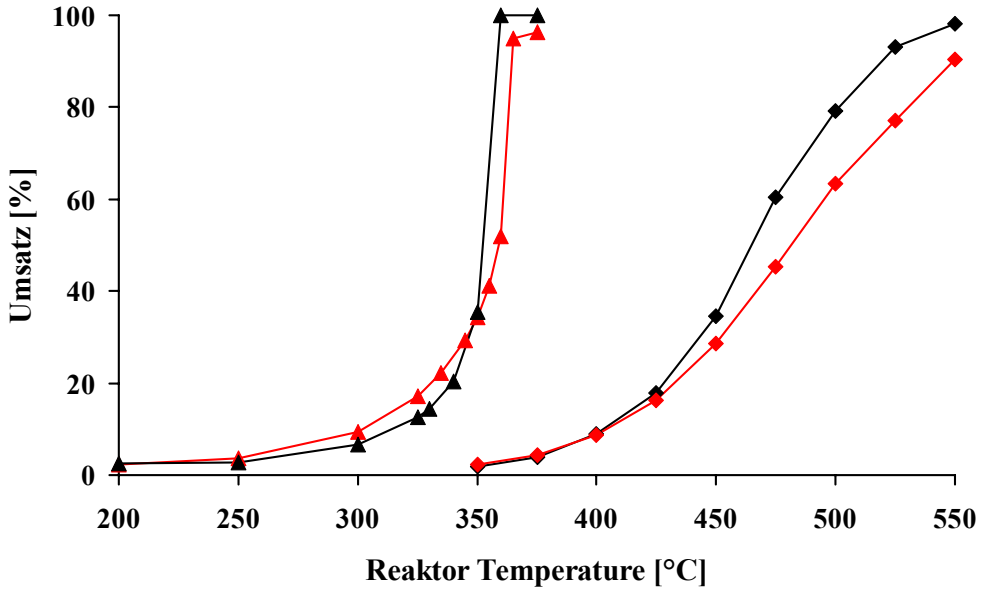


Abbildung 5-57: Vergleich von parallelem Reaktor und konventionellem Festbettreaktor für zwei verschiedene Katalysatoren (▲) 2,5 Gew % Pt/TiO_2, (◆) 2,0 Gew % Cu/Al_2O_3, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. Pt-System: 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, Cu-System: 1,5% CH_4, 6,0% O_2 in Ar, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Im konventionellen Test wurde N_2 anstelle von Ar als Inertgasanteil benutzt. Paralleler Test rote Linie, konventioneller Test schwarze Linie.

Die in Abbildung 5-57 gezeigte Zündkurve für den auf Platin basierenden Katalysator (▲) weist auf die Tatsache hin, daß bei starken exothermen Reaktionen Probleme mit der Temperaturführung auftreten könnten. Die Methan-Oxidation gehört unter methanreichen Bedingungen zu den stark exothermen Reaktionen. Daß Probleme bei

der Temperaturführung tatsächlich auftreten, ist der in Abbildung 5-58 dargestellten Zünd-Lösch-Kurve zu entnehmen, die bei hohen Eingangskonzentrationen und bei hohen Umsätzen beobachtet wurde.

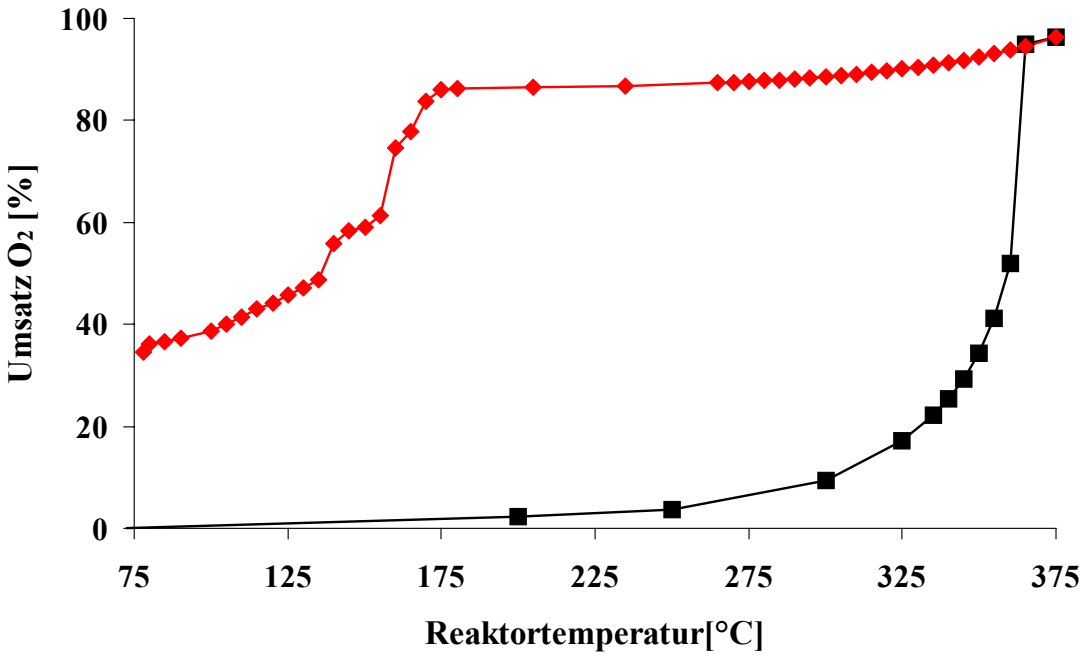


Abbildung 5-58: Zünd-Lösch-Instabilität an einem 2,5 % Pt/TiO_2-Katalysator, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. (■) Zündkruve und (◆) Löschkurve. 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

Bis zu einer Reaktortemperatur von ungefähr 340 °C steigt der Umsatz mit steigender Temperatur. Über 340 °C steigt der Umsatz plötzlich auf fast 100 % an. Dies bedeutet, daß der untere Betriebspunkt instabil wurde. Eine Erniedrigung der Reaktortemperatur führte nicht wieder zu einem Erlöschen der Reaktion. Es wurde eine ausgeprägte Hysterese beobachtet, die je nach gewählten Bedingungen größer als 100 °C sein konnte. Abbildung 5-58 zeigt, daß der untere stabile Zustand bei einer Reaktortemperatur von 75 °C nicht erreicht wurde, die Reaktion ist unter diesen Bedingungen autotherm und erlischt nicht. Zusätzlich sind in der Löschkurve zwei Stufen zu erkennen, die wahrscheinlich durch thermische Kopplung von benachbarten Katalysatoraufnahmen hervorgerufen wurden. Vermutlich erloschen die Katalysatoren, die ihre eigenen Zünd- und Löschpunkte besitzen, in benachbarten bestückten Katalysatoraufnahmen. Der Zündpunkt bzw. Löschpunkt ist nicht in allen bestückten Katalysatoraufnahmen identisch, da er sensitiv von der Energiebilanz (Energiefreisetzung durch Reaktion und Energieabfuhr) ist. Bei diesen hohen

Methaneingangskonzentrationen kann das Zünden bzw. Löschen eines Katalysators das Zünd-Lösch-Verhalten eines Katalysators in einer benachbarten Katalysatoraufnahme beeinflussen, da schon kleine Unterschiede in der Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren zu großen Unterschieden der Zünd- bzw. Löschtemperatur führen können.
Die Multistabilität resultiert vermutlich aus der thermischen Kopplung mit benachbarten Katalysatoraufnahmen, die aber wie schon erwähnt für niedrigere Methaneingangskonzentrationen nicht gefunden wurden.
Daher wurden nach dem Feststellen dieser ausgeprägten Zünd-Lösch-Multistabilitäten für die Evaluierung von unterschiedlichen Katalysatorsystemen niedrigere Methaneingangskonzentrationen verwendet, so daß die frei werdende Reaktionswärme nicht mehr zu Multistabilitäten führen konnte. Die Alternative, das Katalysatorbett mit Inertmaterial zu verdünnen, konnte durch die beengten Dimensionen der Katalysatorpatronen nicht realisiert werden. Das Phänomen des Zünd-Lösch-Verhaltens tritt allerdings nicht nur in Parallelreaktoren, sondern auch in konventionellen Reaktoren auf[5-10].

Bei der Auswertung der Experimente muß man diese Zünd-Lösch-Instabilitäten berücksichtigen und vorsichtig bei der Interpretation und beim Vergleichen von Ergebnissen nahe am Zündpunkt sein. Weiterhin wurde prinzipiell bei allen Meßreihen nur mit steigender Temperatur gearbeitet.

5.1.3.13 Zusammenfassung

Das Reaktorkonzept konnte erfolgreich zur höheren Integration genutzt werden. In einem 49fach Parallelreaktor aus Edelstahl, der anfänglich auf eine Reaktionstemperatur von 450 °C limitiert war, wurden ebenfalls Daten in vergleichbarer Qualität wie im konventionellen Einzelrohr erhalten. Die maximale Reaktionstemperatur wurde während der Untersuchungen dieses Reaktors auf 550 °C erhöht. Eine exakte Bestimmung der katalytischen Aktivität ist auf Grund von hohen Temperaturinhomogenitäten oberhalb von 500 °C nicht mehr möglich. Es wurden aber

Trends und Informationen über die Aktivität von Materialien oberhalb 500 °C gewonnen.

Die entwickelte Multiportventil-Technologie bewährte sich im Dauerbetrieb und erlaubt eine kompakte Bauweise von Reaktor und Ventil. Das Multiportventil kann bis auf 160 °C beheizt werden.

Geringe unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Katalysatoraufnahmen konnten durch den Einbau eines elektronischen Massendurchflußreglers vermieden werden, so daß gleiche Raumgeschwindigkeiten zum Zeitpunkt der Messung garantiert werden können. Die Reproduzierbarkeit der katalytischen Versuche war in verschiedenen Meßreihen besser als 5 %, in den meisten Fällen sogar im Rahmen der Meßgenauigkeit des benutzten Analysegeräts. Im Einzelrohr wurden ähnliche Ergebnisse erhalten und ein Vergleich der Zündkurven zeigt, daß im parallelen Teststand katalytische Daten gewonnen werden, die denen in einem konventionellen Teststand gewonnenen Daten entsprechen, so daß die Tauglichkeit auch dieses Reaktors nachgewiesen war.

Als problematisch erwies sich die Wahl der Dichtungsmaterialien, da unter den oxidierenden Bedingungen und bei den hohen Temperaturen (> 400 °C) nur wenige Materialien zu Verfügung stehen. Die benutzten Graphitdichtungen hatten nur eine begrenzte Lebensdauer, außerdem war nicht in allen Fällen eine optimale Dichtung möglich. Dies führte zum Auftreten von Randgängigkeit, woraus ein vergrößerter Fehlerbereich resultierte. Dieser ist proportional zum Umsatz und beträgt ungefähr 10 % bei Totalumsatz.

Ein weiteres Problem stellt die thermische Belastung des Reaktors dar. Der verwendete Edelstahl zeigte nach längerem Hochtemperatureinsatz eine katalytische Leeraktivität oberhalb von 200 °C, so daß mögliche Partialoxidationsprodukte totaloxidiert wurden. Dies hat zur Folge, daß der hier beschriebene Reaktor für die Methan-Oxidation nur zur Untersuchung der Totaloxidation eingesetzt werden konnte.

Trotz dieser Probleme, die zudem lösbar scheinen, ist mit der entwickelten und validierten Technologie eine Beschleunigung der katalytischen Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren für Gasphasenreaktionen um etwa den Faktor 50 möglich.

5.1.4 Hochdruckreaktor für die Methanol-Synthese

Basierend auf den Erfahrungen mit dem 49fachen Parallelreaktor wurde ein Hochdruckreaktor (bis zu 65 bar) entwickelt und gebaut. Dieser Reaktor wird für Untersuchungen zur Tieftemperatur-Methanol-Synthese von C. Kiener[11] aus Synthesegas eingesetzt. Erste Untersuchungen des Hochdruckreaktors wurden am Beispiel der Methan-Oxidation durchgeführt. Der Reaktor wurde in den bestehenden Teststand für die Methan-Oxidation anstelle des Vorgängermodells eingebaut.

5.1.4.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Der Reaktor besteht aus mehreren Teilen: einem Reaktorgrundkörper, der sich aus fünf Teilen zusammensetzt, Reaktordeckel, Katalysatorpatronen und Einsetzplatte, wie die Rißzeichnung in Abbildung 5-59 zeigt. Alle Teile sind aus V4A-Stahl (1.4571) gefertigt.

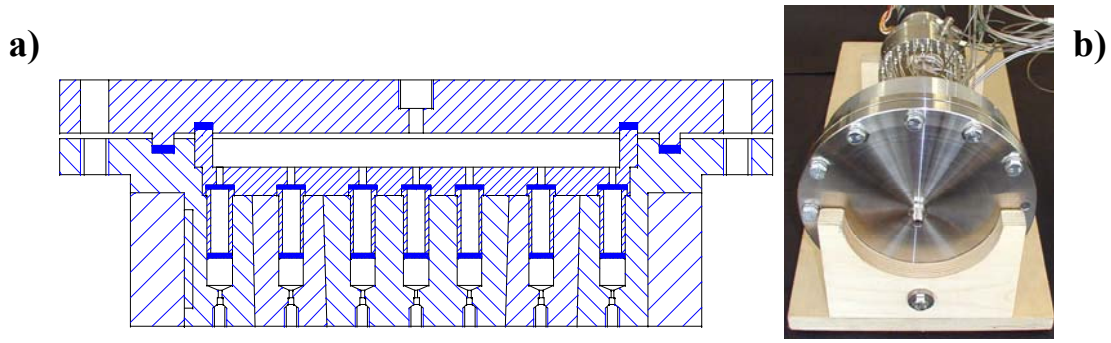


Abbildung 5-59: a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor.

Die Abmessungen des Reaktorgrundkörpers (160 mm x 37 mm) sind größer als die des Vorgängermodells (110 mm x 33 mm). Die Maximaltemperatur des Teststandes liegt bei 500 °C und unter Hochdruckbedingungen (bis zu 65 bar) bei maximal 250 °C Reaktionstemperatur.

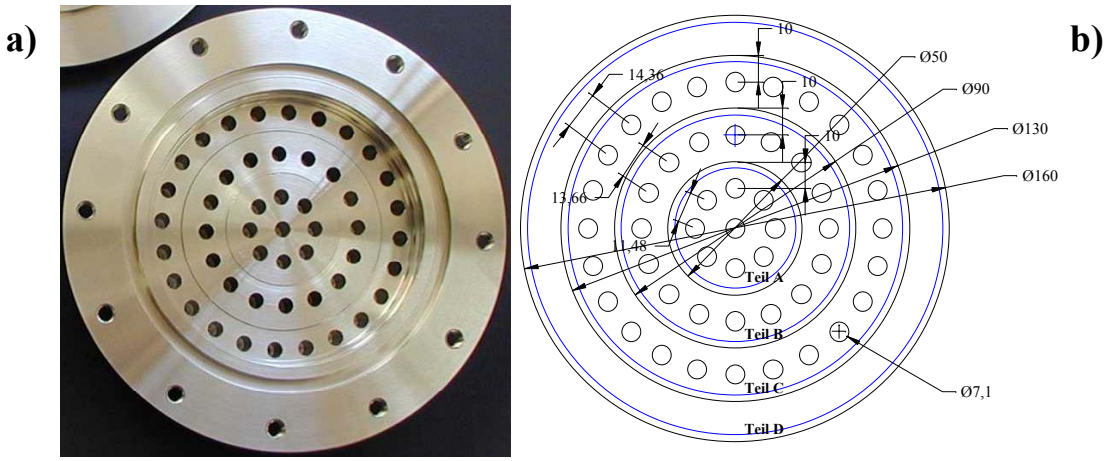


Abbildung 5-60: a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm.

Die genauen Abmessungen des Reaktorgrundkörpers sind den Rißzeichnungen in Abbildung 5-59 und dem Aufblick in Abbildung 5-60 zu entnehmen. Die konzentrische Anordnung wurde beibehalten. Um eine möglichst homogene Wärmeverteilung zu gewährleisten, wurden einige Punkte im Design und Aufbau des Reaktors verändert. Die bekannten Fehlerquellen der ersten Generation wurden vermieden. Der Reaktor hat größere Dimensionen und damit verbunden auch mehr Masse. Es wird eine homogenere Temperaturverteilung erwartet, da der Abstand zwischen Katalysatoraufnahme und Heizleiter vergrößert ist. Außerdem ist ein thermisches Übersprechen von einer Katalysatoraufnahme zu den benachbarten Katalysatoraufnahmen erschwert. Zur Vereinfachung der Konstruktion wurde auf Führungen für die Aufnahme der Heizleiter verzichtet. Es wurden Aussparungen eingefräst, in die die Heizleiter gewickelt wurden. Der Abstand zwischen den Heizleitern und den Katalysatoraufnahmen weist diesmal zwei unterschiedliche Maße auf. Der Abstand zum äußeren Heizleiter (ca. 4,5 mm) ist kleiner als der zum inneren Heizleiter (ca. 6 mm). Aufgrund der leicht konischen Form der Teile sind dies nur gemittelte Werte, da auch die Aussparungen für die Heizleiter konisch und die Bohrungen der Katalysatoraufnahmen gerade sind. Aus diesem Grunde ist der Abstand von der Katalysatoraufnahme zu den oberen Wicklungen des äußeren Heizleiters um ca. 0,5 mm größer als zu den unteren Wicklungen des äußeren Heizleiters. Im Falle der inneren Heizleiterwicklung ist es umgekehrt. Die zentrale Katalysatoraufnahme (Position 1) stellt wieder eine Ausnahme dar. Teil D ist nun nicht nur ein Stützring, sondern er wurde außerdem mit einem Heizleiter versehen. Dies resultiert aus den Erfahrungen mit dem ersten Reaktor, der mit einem zusätzlichen Heizmantel ausgestattet wurde, um den großen Wärmeverlust durch Strahlung im

Teil C zu vermeiden. In Abbildung 5-61 ist der letzte Teil E des Reaktors nicht gezeigt. Dieser Teil E dient lediglich als Stützring und als Schutz für die äußere Heizleiterwicklung in Teil D.

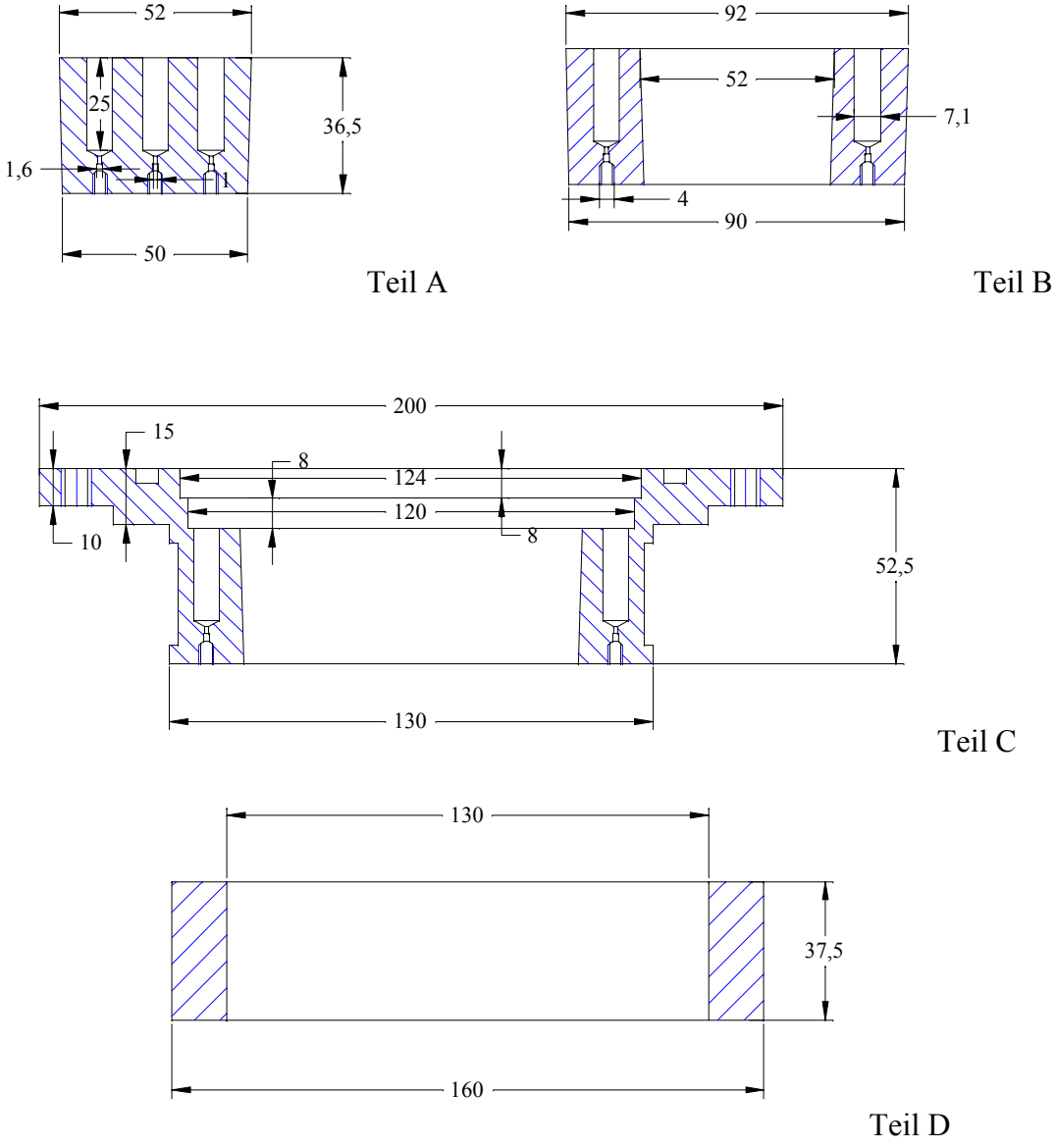


Abbildung 5-61: Seitliche Rißzeichnungen des Reaktorgrundkörpers mit allen Maßen in mm bestehend aus den vier Teilen A-D. Aussparungen für die Heizleiter sind nur in Teil C eingezeichnet.

Der Abstand der einzelnen Katalysatoraufnahmen in den unterschiedlichen Bausegmenten ist nicht identisch. Die Rißzeichnung in Abbildung 5-60 stellt die Unterschiede dar. Im inneren Segment (Teil A) haben die Katalysatoraufnahmen einen Abstand von 11,48 mm, im mittleren Kreissegment (Teil B) einen Abstand von 13,66 mm und im äußeren Segment (Teil C) einen Abstand von 14, 36 mm.

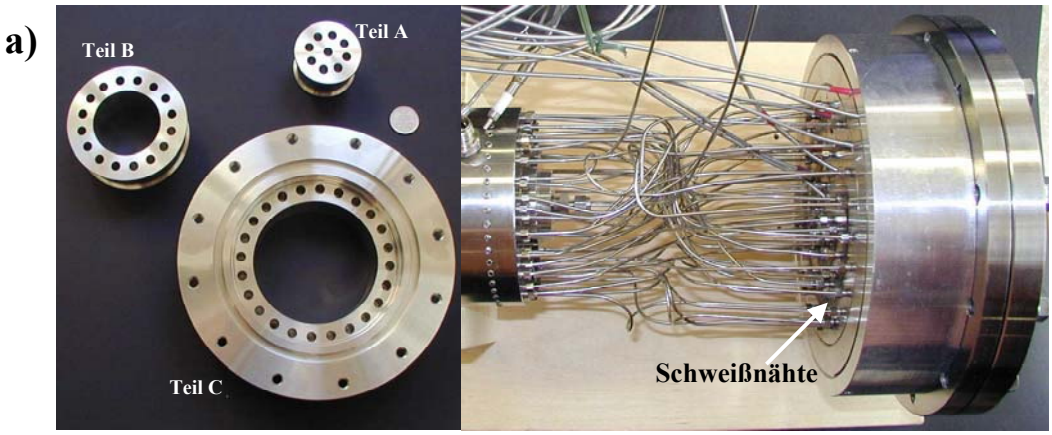


Abbildung 5-62: a) Fotografie der Teile A-C und b) Fotografie des Reaktors im zusammengesetzten Zustand. Der Reaktor ist über Kapillaren mit dem Multiportventil verbunden. Die schwarzen Stellen (zusätzlich mit Pfeil hervorgehoben) sind Schweißnähte.

In Teil C ist noch der Flansch für den Reaktordeckel zu erkennen, auf den der Reaktordeckel aufgesetzt wird. Die Gesamthöhe des Reaktorgrundkörpers mit Reaktordeckel beträgt 69 mm bei einer Breite über alles von 200 mm.

Alle vier Bauteile werden nacheinander, beginnend mit Teil A und B, ineinander gesteckt und zusammengeschrumpft. Durch diesen Prozeß sind alle Teile miteinander fest verbunden und bilden den Reaktorgrundkörper. Durch die leicht konische Bauweise der Teile A-C ist eine Demontage des Reaktorgrundkörpers im Gegensatz zum Vorgängermodell ohne Zerstörung der einzelnen Teile möglich.

Bei der Überprüfung der Dichtigkeit des Reaktors mittels Abdrücken mit Flüssigkeit bei 100 bar verschoben sich die Teile A und B ein wenig nach unten. Der Reaktor blieb aber dicht. Teil A verschob sich am meisten und es bildeten sich drei Absätze. Diese Absätze wurden behoben, indem die Teile A, B und C nachträglich miteinander verschweißt wurden. Die Schweißnähte sind in Abbildung 5-62 an der schwarzen Verfärbung zu erkennen. Besonders die Schweißnähte auf der Reaktorinnenseite wurden behandelt, und es wurde versucht, diese so zu begradigen, daß eine gerade und ebene Reaktorinnenseite vorhanden ist. Dies gelang jedoch nicht. Die einfachste Lösung stellte eine Modifizierung der Einsetzplatte dar, die Aussparungen an den entsprechenden Stellen aufweist, um ein ebenes Abschließen der Einsetzplatte zwischen Reaktordeckel und Katalysatoraufnahme zu ermöglichen.

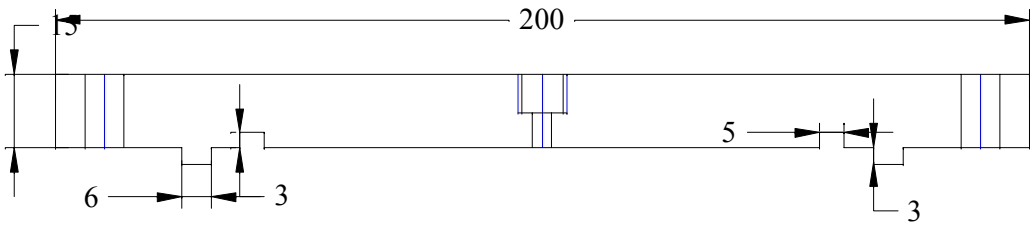


Abbildung 5-63: Schematische Zeichnung des Reaktordeckels mit Bemaßung in mm.

Die Dichtung zwischen Deckel und Reaktorblock ist eine Quetschdichtung. Bei den Hochtemperaturversuchen zur Methan-Oxidation wurde eine Graphitdichtung und im Fall der Hochdruckreaktion zur Methanolsynthese ein Viton-O-Ring benutzt. Die Dichtungen werden in die Nut des Teils C eingelegt und durch den Anpreßring des Reaktordeckels eingedrückt (Abbildung 5-63).
Damit ein gleichmäßiger Anpreßdruck des Deckels und somit seine Dichtigkeit gewährleistet wird, wird der Deckel mit zwölf gleichmäßig verteilten Schrauben geschlossen (Abbildung 5-60). Die Dichtung muß wegen Verschleißes in regelmäßigen Abständen ausgetauscht werden. Zusätzlich weist der Deckel eine Nut auf, in die eine Quetschdichtung eingelegt wird und passend mit dem Anpreßring der Einsetzplatte abschließt.

Die Merkmale der Einsetzplatte wurden beibehalten und die Einsetzplatte der Geometrie und den Abmessungen des Reaktors angepaßt. Die Einsetzplatte soll, wie im Vorgängermodell, die bekannten Probleme der Rückdiffusion, der Gasverteilung und der Randgängigkeit lösen (für Details siehe Kapitel 5.1.1.2). Die Einsetzplatte wurde aus V4A-Edelstahl (1.4571) gefertigt. Der Einbau in den Reaktor ist in Abbildung 5-59 verdeutlicht.
Den Unterschied zu den Vorgängermodellen stellt die Verwendung eines zusätzlichen Dichtrings im Deckel dar, der mit dem Anpreßring der Einsetzplatte abschließt. Diese Dichtung verhindert ein Vorbeiströmen des Reaktionsgases an der Einsetzplatte. Der gesamte Gasfluß muß durch die 49 Bohrungen mit 2 mm Durchmesser strömen.
Die eingelegten Graphitdichtungen jeder einzelnen Bohrung der Einsetzplatte weisen eine Höhe von 2,5 mm auf, so daß die Kragen der Katalysatorpatronen gerade in die Bohrungen der Einsetzplatte einrasten. Somit wird eine Fehlstellung der Einsetzplatte vermieden.

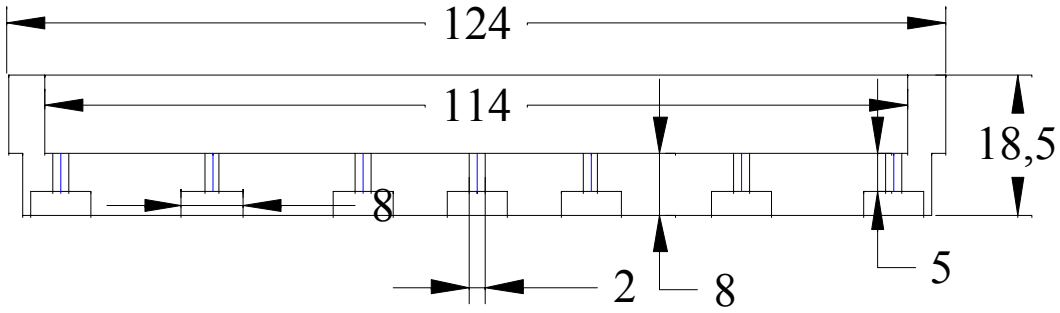


Abbildung 5-64: Schematische Zeichnung der Einsetzplatte und Bemaßung in mm vor der Modifizierung bedingt durch die Schweißnähte.

In Abbildung 5-65 sind die Modifizierungen der Einsetzplatte ersichtlich. Die zwei Schweißnähte befinden sich genau zwischen den Teilen A - C und bilden eine unebene Oberfläche. Dadurch kann die Einsetzplatte nicht gerade eingesetzt werden. Um ein ebenes Abschließen der Einsetzplatte zwischen Reaktordeckel und Katalysatoraufnahme zu ermöglichen, wurden Nuten an den entsprechenden Stellen an der Unterseite der Einsetzplatte gefräst.

Abbildung 5-65: Fotografie der Unterseite der Einsatzplatte nach der Modifizierung. Sichtbar sind die zwei Nuten, die die hervorstehenden Schweißnähte ausgleichen, damit die Einsetzplatte eben eingebracht werden kann.

Während der Untersuchungen zur Methan-Oxidation mit diesem Reaktor erwiesen sich die Graphit-Glimmer-Dichtungen in der Einsetzplatte als problematisch. Obwohl das gleiche Material wie im Vorgängermodell verwendet und auf identische Weise bearbeitet wurde, zerfielen die Dichtungsringe schon nach kurzer Zeit. Spätestens nach zwei Versuchen mußten neue Dichtungsringe hergestellt und eingesetzt werden. Eine kurzzeitige Verbesserung wurde durch die Verwendung einer 300 µm Graphitfolie, die über das Kompositmaterial gelegt wurde, erreicht. Nun zerfielen die Dichtungen erst nach durchschnittlich fünf bis sieben Versuchen. Dieses Zerfallen der Dichtungen

konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden und verdeutlicht erneut die Probleme bei der Wahl von geeigneten Dichtungsmaterialien bei 500 °C.

Das Problem der Randgängigkeit trat bei diesem Modell erneut auf und konnte in der kurzen Zeit der Untersuchungen der Methan-Oxidation bei höherer Temperatur (>300 °C) nicht behoben werden.

Die Katalysatoraufnahmen wurden nicht paßgenau ausgearbeitet. Der Durchmesser der Katalysatoraufnahme beträgt nun 7,1 mm, und sie weist eine Tiefe von 25 mm auf. Dies hat den Vorteil, daß das Verkanten von Katalysatorpatronen vermieden wurde. Außerdem wurde zur Vereinfachung des Aufbaus auf die 1 mm Vertiefung am oberen Rand der Katalysatoraufnahme verzichtet. Durch diese beiden Maßnahmen wurde ein Wechsel der 49 Katalysatorpatronen per Hand vereinfacht, und es wurden keine Hilfsmittel benötigt.
Das Dichten der Katalysatorpatronen gegen die Einsetzplatte sollte weiterhin durch die Verwendung von Federn verbessert werden. Kleine Unebenheiten bei den Dichtungen, die durch Verschleiß und Verkanten der Einsetzplatte auftraten, konnten die Randgängigkeit hervorrufen. Dies sollte durch den Einsatz von Federn, die die Katalysatorpatronen gegen die Dichtung der Einsetzplatte pressen, behoben werden. Weiterhin erleichterten die Federn das manuelle Auswechseln der Katalysatorpatronen, da diese aus der Katalysatoraufnahme herausragten.
Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen Untersuchungen zur Oxidation von Methan konnten die Federn allerdings nicht eingesetzt werden. Bei Reaktionstemperaturen von 500 °C und durch auftretendes Reaktionswasser korrodierten die Federn und verloren ihre Federkraft. Daher wurde auf den Einsatz verzichtet.

Die verwendeten Katalysatorpatronen sind identisch mit denen des Vorgängermodells und sind in Kapitel 5.1.3.1 näher beschrieben.

Die Heizleiter (*THERMOCOAX*, ∅ 2mm, *SEI 20/20*) sind mit kalten Enden versehen, damit lokale Überhitzung, wie sie im Vorgängermodell auftrat, vermieden wird. Die kalten Enden befinden sich innerhalb des Reaktorgrundkörpers. Die beheizten Längen der Heizleiter betragen 1000 mm, 2000 mm, 3000 mm und 4000 mm. Jeweils zehn Wicklungen der Heizleiter sind in den entsprechenden Aussparungen der

entsprechenden Teile A-D angebracht. Daraus resultiert, daß in Teil A 7,1 Windungen, in Teil B 7,5 Windungen, in Teil C 7,6 Windungen und in Teil D 8,2 Windungen beheizt sind. Die restlichen Windungen beinhalten die kalten Enden. Die vier Thermoelemente der vier Teile A-D sind jeweils mit einem PID-Regler der Firma *JUMO*, Typ *DTRON 16.1* verbunden, der die Heizleiter regelt, die jeweils an einem Stelltransformator mit getrennten Wicklungen (*SCHUNTERMANN + BENNINGHOFEN*, Typ *RGE 260/6.3*) angeschlossen sind.
Die einzelnen Heizleiter haben eine maximale Belastung von 8 A. Die Einstellungen an den Stelltransformatoren mit getrennten Wicklungen waren für 6,3 A ausgelegt. Zusammen haben die Heizleiter eine Leistung von 2107 W (246 W, 500 W, 615 W und 776 W).
Die Stabilität der Heizleiter stellt kein Problem mehr dar. Die Dicke der Heizleiter beträgt nun 2 mm und die Enden, die aus dem Reaktor austreten, sind keiner thermischen Belastung ausgesetzt. Sie sind aufgrund ihrer Dicke relativ unempfindlich gegen mechanische Belastungen, die bei Reparatur- und Wartungsarbeiten auftreten können.

5.1.4.2 Multiportventil

Basierend auf den Erfahrungen der ersten Generation des in Kapitel 5.1.3.2 beschriebenen Multiportventils wurden entsprechende konstruktive Änderungen hinsichtlich der Dichtigkeit des Ventils zur Bewältigung des großen Druckunterschieds zwischen Reaktionsdruck und Atmosphärendruck und im Hinblick auf ein wartungsfreundliches Design vorgenommen. Die wichtigsten Änderungen liegen im Bereich des Drehkörpers und der Wellendichtung.

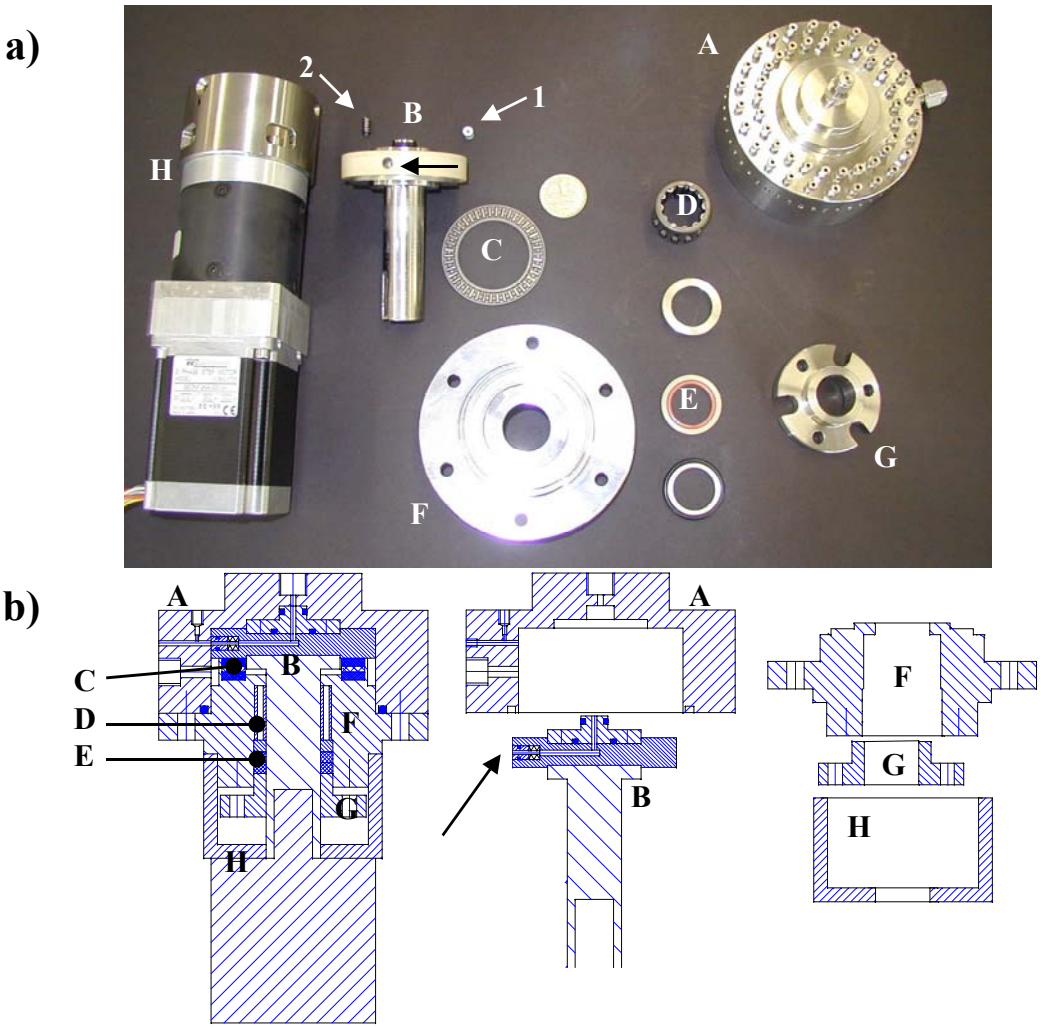


Abbildung 5-66: a) Fotografie des zerlegten Multiportventils und b) eine seitliche Schemazeichnung im zusammengesetzten Zustand sowie Einzelzeichnungen der Bauteile. A Ventilkörper, B Drehkörper mit Abnehmer bestehend aus Tefloneinsatz (1), Feder (2) verbunden mit Welle und Verbindungsstück zum Ventilkörper (A), C axiale Nadellager, D Nadellager, E Wellendichtungen, F Ventilunterkörper, G Gegenlager, H Befestigungsring.

In Abbildung 5-66 ist das zerlegte Multiportventil zu sehen. Das Ventil ist aus wartungstechnischen Gründen von unten demontierbar, ohne daß die Kapillarverbindungen zwischen Reaktor und Ventil getrennt werden müssen. Dies ermöglicht einen schnellen und einfachen Austausch der Verschleißteile. Bei den Verschleißteilen handelt es sich einerseits um den Tefloneinsatz (Pfeil 1) im Abnehmer des Drehkörpers und andererseits um die Wellendichtungen (E). Der Ventilkörper (A) ist aus V4A-Edelstahl (1.4571), hat einen Durchmesser von 98 mm und eine Gesamthöhe von 51 mm. Man kann in Abbildung 5-66 die 50 Kapillaranschlüsse zur Verbindung von Multiportventil und Reaktor erkennen. In der Mitte des Reaktorkörpers

(A) sitzt ein 1/16´´-*SWAGLOK*-Einschrauber zur Verbindung der Analysatorleitung und im Hintergrund ein 6 mm-*SWAGLOK*-Einschrauber zum Anschluß der Abgasleitung der restlichen 48 Produktgasströme. Der scheibenförmige Drehkörper B ist aus *TECA PEEK* gefertigt und ist im Gegensatz zu dem der ersten Generation nicht konisch, da ein modifiziertes Dichtungssystem angewandt wird. Beim ersten Multiportventil wird ein Abdichten des Abnehmers gegen die Öffnung der entsprechenden Bohrung im Ventilkörper durch das Anpressen des konischen Drehkörpers gegen den Ventilkörper erzielt. Dies erfordert eine hohe Genauigkeit bei der Fertigung, die den Bau des Ventils kompliziert. Viel wichtiger ist aber die Tatsache, daß durch diese Konstruktionsweise der Drehkörper durch mechanischen Abrieb stärker verschleißt. Die Details des modifizierten Dichtsystems des Abnehmers sind in Abbildung 5-67 dargestellt. Im Drehkörper sind ein Tefloneinsatz mit O-Ring (1) und eine Feder (2) eingesetzt. Die Feder drückt den Tefloneinsatz gegen die Wandung des Ventilkörpers und dichtet den gewählten Kanal gegen den Gasraum des Ventils ab. Der O-Ring im Tefloneinsatz dichtet den Kanal des Abnehmers gegen eine mögliche Querdiffusion um den Tefloneinsatz herum ab. Die Kombination von Feder und Tefloneinsatz hat weiterhin den Vorteil, daß der mechanische Abrieb durch die Drehbewegungen über einen längeren Zeitraum kompensiert werden kann. Undichtigkeiten im Abnehmer treten erst nach sehr langem Einsatz des Tefloneinsatzes auf. Durch dieses System kann auf die Verwendung eines komplizierten konischen Drehkörpers verzichtet werden. Dieses Prinzip wurde auch auf das Vorgängermodell nachträglich übertragen.

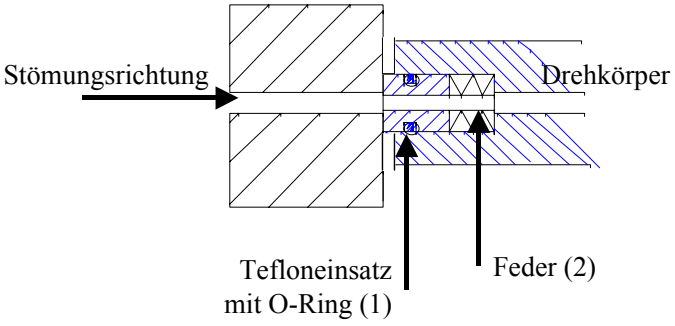


Abbildung 5-67: Detailzeichnung der Dichtung des Abnehmers gegen die entsprechende Öffnung im Ventilkörper. Die Feder (2) drückt den Tefloneinsatz (1) gegen die Wand des Ventilkörpers.

Am Drehkörper sind weiterhin die Welle und das Verbindungsstück des Abnehmerkanals zum Anschluß der Analysatorleitung montiert. Das axiale Nadellager (C) und das Nadellager (D) vermindern die mechanische Belastung. Den Kernpunkt des

neuen Dichtungskonzepts stellen die Wellendichtungen (E) dar. Bei den Wellendichtungen handelt es sich um einen Stapel von einem Stahlstützring, einem teflonummantelten O-Ring mit Stahlbördel und einem O-Ring aus Viton mit Stahlbördel. Das Dichtungsprinzip ist in Abbildung 5-68 schematisch dargestellt.

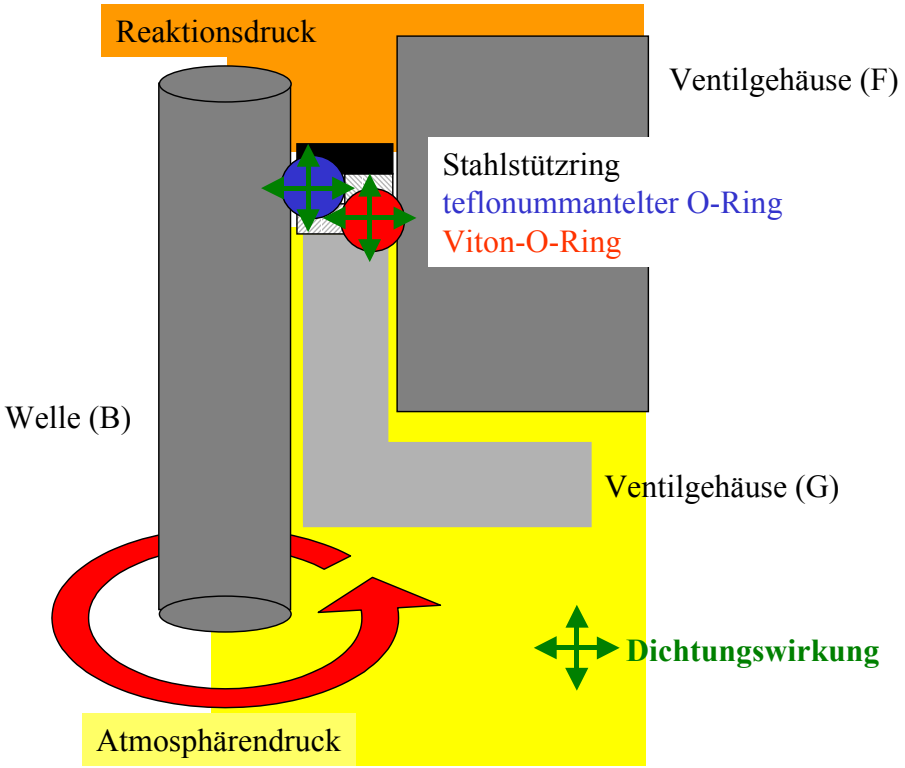


Abbildung 5-68: Detailzeichnung der Wellendichtung.

Aufgrund der guten Erfahrungen mit dem Schrittmotor und dem Getriebe wurden dieselben Modelle wie im Vorgängermodell verwendet. Auch am Viertelschritt-Modus wurde nichts verändert.

In den Schemazeichnungen und Bildern sind die Heizpatronen nicht abgebildet. Die Heizpatronen ermöglichen Temperaturen bis 180 °C, um mögliche Kondensation von Produkten und Edukten zu verhindern. Eine Mindestbetriebstemperatur von 120 °C wird bei Hochdruckversuchen benötigt, um ein vollständiges Abdichten des Ventils gegen die Atmosphäre zu gewährleisten. Bei Temperaturen oberhalb von 120 °C sorgt vermutlich die Materialausdehnung der Wellendichtungen für ein Kompensieren von Undichtigkeiten. Hat das Multiportventil nicht die Minimaltemperatur, so kann der benötigte Reaktionsdruck nicht aufgebaut werden. Diese Undichtigkeit bei Temperaturen von unter 120 °C kann aber wahrscheinlich durch Verwendung von zwei weiteren identischen Dichtungsringen vermieden werden.

Eine einfache Überprüfung auf Funktionstüchtigkeit stellt die Positionierung des Abnehmers auf die geschlossene Spülstation 50 dar. Die geschlossene Spülstation ist an keinen Produktgasstrom angeschlossen. Wird ein Gasstrom in der Analysatorleitung festgestellt und kann eine Depositionierung ausgeschlossen werden, so ist der Abnehmer undicht und muß erneuert werden. Diese Überprüfung funktioniert bei Druckunterschieden von bis zu 45 bar.

5.1.4.3 Strömungsgeschwindigkeiten

Das Verfahren zur Feineinstellung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde bei den Untersuchungen zur Methan-Oxidation beibehalten, da der Hochdruckreaktor anstelle des in Kapitel 5.3 beschriebenen Vorgängermodells in den Teststand eingebaut wurde.

Die Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeiten über die einzelnen Katalysatoraufnahmen wurde wieder mit dem elektronischen Massendurchflußmesser (Firma *BRONKHORST*, *F-111C-HA-33V*) unter Umgehung des Massendurchflußreglers vor dem Gaschromatographen-System nach demselben Meßprinzip durchgeführt, wie in Kapitel 5.1.1.5 beschrieben.

Die Messung der relativen Strömungsgeschwindigkeiten über die individuellen Katalysatoraufnahmen wurde zunächst ohne Katalysatorpatrone und Katalysator vorgenommen. In zwei Katalysatoraufnahmen befinden sich Katalysatorpatronen ohne Sintermetallfritte. Diese haben die Aufgabe, die Einsetzplatte zu führen, so daß diese korrekt eingesetzt werden kann.

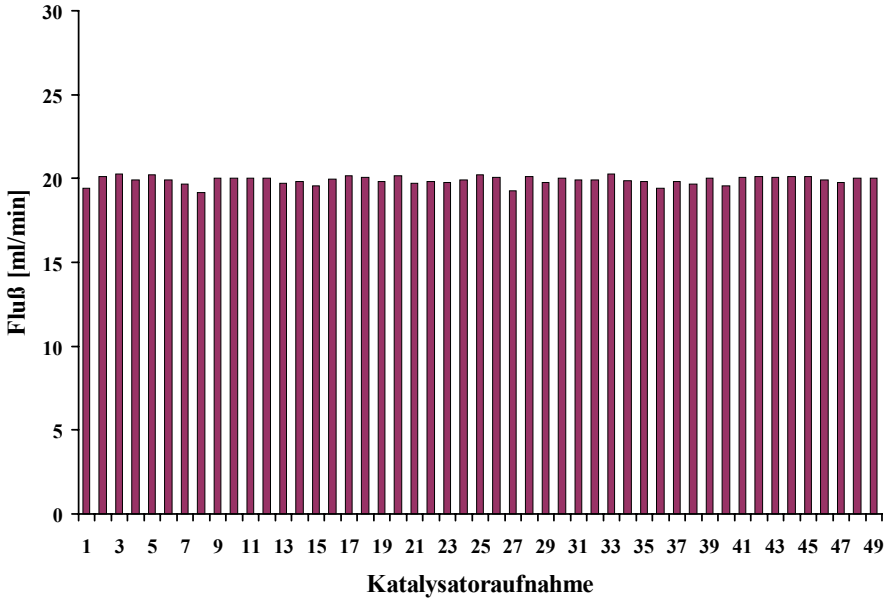


Abbildung 5-69: Relative Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors ohne Katalysatorpatronen. Die eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.

Wie Abbildung 5-69 zeigt, liegt eine sehr homogene Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten vor. Nominell sollte eine Strömungsgeschwindigkeit von 19,2 ml min^{-1} eingestellt werden, aber aufgrund der nicht feiner einstellbaren Restriktion wurde auf Katalysatoraufnahme 1, der Startposition der Messung, eine Strömungsgeschwindigkeit von 19,4 ml min^{-1} eingeregelt. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit hat einen Wert von 19,9 ml min^{-1} mit einer Standardabweichung von ± 0,3 ml min^{-1}. Der niedrigste Wert der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei Katalysatoraufnahme 8 mit 19,2 ml min^{-1} gemessen. Der höchste Wert der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei der Katalysatoraufnahme 33 mit 20,3 ml min^{-1} gemessen. Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit resultiert, wie in den vorherigen Kapiteln 5.1.1.5 und 5.1.3.6, aus der nicht genau eingestellten Restriktion (*SWAGELOK*-Feinregelventil) in der Abgasleitung. Der Volumenstrom in der Abgasleitung ist genau um den Anteil kleiner, der mehr durch die Analysenleitung strömt.

Die genaue Verteilung der relativen Strömungsgeschwindigkeiten ist aus dem Häufigkeitsdiagramm in Abbildung 5-70 zu entnehmen.

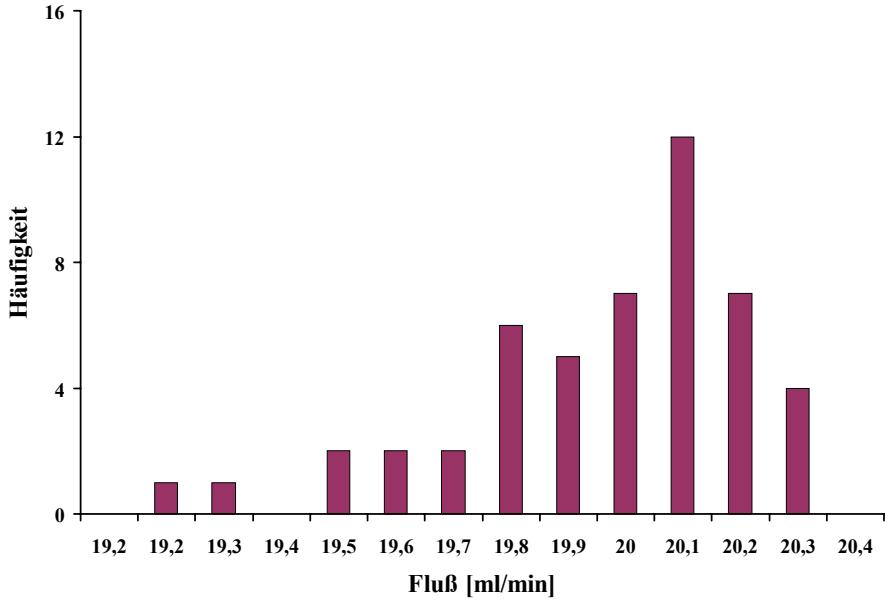


Abbildung 5-70: Häufigkeiten der relativen Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors ohne Katalysatorpatronen. Die angenommene Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.

Eine noch homogenere Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde mit gefüllten und eingesetzten Katalysatorpatronen festgestellt. In jeder der 49 Katalysatorpatronen befand sich 0,1 g des 2 Gew % Cu/Al_2O_3 (Splitfraktion 500 bis 1000 µm) Katalysators, die einzige Ausnahme stellt Katalysatoraufnahme 1 dar, in der 0,1 g des reinen Trägermaterials eingewogen wurde. Gemessen wurde bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C.

Wie Abbildung 5-71 zeigt, liegt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit bei jeder dieser 49 Katalysatoraufnahmen bei 20,7 ml min^{-1} mit einer Standardabweichung von ± 0,2 ml min^{-1}. Die minimale Strömungsgeschwindigkeit weist einen Wert von 20,4 ml min^{-1} und die maximale Strömungsgeschwindigkeit von 21,0 ml min^{-1} auf. In diesem Versuch änderte sich die eingestellte Restriktion in der Abgasleitung, so daß sich der Strömungswiderstand änderte, und mehr Reaktionsgas durch die Analysatorleitung strömt.

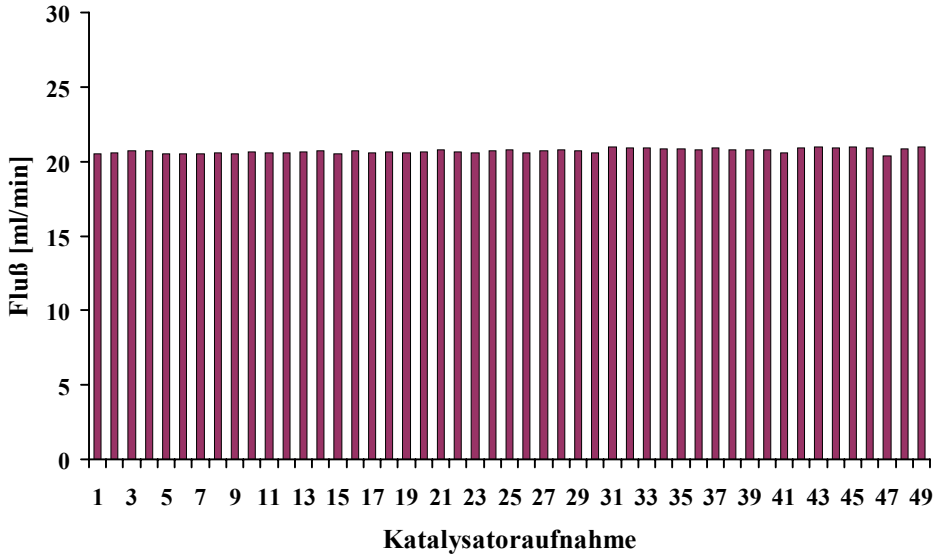


Abbildung 5-71: Relative Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit gefüllten Katalysatorpatronen (0,1 g Cu/Al_2O_3). Katalysatoraufnahme 1 gefüllt mit 0,1 g Al_2O_3. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C. Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.

Das in Abbildung 5-72 dargestellte Häufigkeitsdiagramm zeigt eine sehr enge Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten. Die Abweichungen der relativen Strömungsgeschwindigkeiten betragen nicht mehr als 0,6 ml min^{-1}. Eine Verbesserung der Homogenität der relativen Strömungsgeschwindigkeiten wird auf den Einsatz der Katalysatorpatronen zurückgeführt.

Ist der Druckabfall über allen Kanälen (Summe aus den Druckabfällen von Katalysatorschüttung, Katalysatorpatrone, Kapillare) gleich, so strömt durch alle Kanäle die gleiche Menge an Reaktionsgas. In den Katalysatorpatronen befinden sich Edelmetallsinterfritten mit einem mittleren Porendurchmesser von 10 µm. Diese führen im Vergleich zu den Kapillaren und dem Katalysatorbett zum größten Druckabfall und sorgen somit für eine homogenere Flußverteilung.

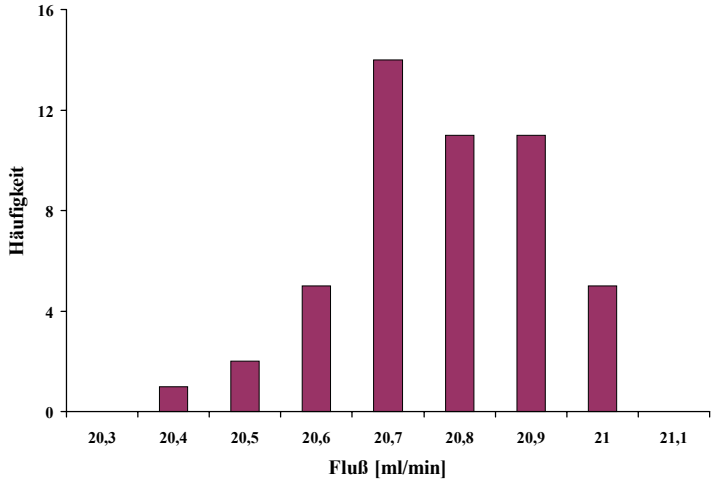


Abbildung 5-72: Häufigkeiten der relativen Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit gefüllten Katalysatorpatronen.

Diese Tests zeigten, daß selbst ohne präzise Kontrolle des Durchflusses in der Leitung zur Analytik nur relativ geringe Unterschiede im Durchfluß durch die unterschiedlichen Katalysatoraufnahmen auftraten. Eine präzise Kontrolle ist nur bei Schaltung des Gasflusses auf die Leitung zur Analytik möglich, die meiste Zeit ist aber der Durchfluß durch die einzelne Katalysatoraufnahme unkontrollierbar. Die sehr homogene Flußverteilung sorgt dafür, daß sich die Katalysatoren über den gesamten Zeitraum der Messung im quasistationären Zustand befinden. Es treten beim Durchschalten der einzelnen Kanäle auf die Leitung des Analysegerätes nur minimale Unterschiede in den Strömungsgeschwindigkeiten auf. In verschiedenen Versuchen hatte die Verlängerung um ein Vielfaches der Spülzeiten und die damit verbundene längere präzise Flußkontrolle keinen Einfluß auf die katalytische Aktivität und Selektivität der untersuchten Katalysatorsysteme in der hier untersuchten Methan-Oxidation. Dies spricht dafür, daß sich die Katalysatoren in einem quasistationären Zustand befinden und die kleinen Änderungen des Durchflusses keinen Einfuß haben.

5.1.4.4 Temperaturverteilung im Testreaktor

Zur Feststellung der Temperaturverteilung im Testreaktor wurde das in Kapitel 5.1.1.5 beschriebene Meßverfahren angewendet. Das in Abbildung 5-73 dargestellte Diagramm stellt die Reaktortemperatur bei einer Solltemperatur von 500 °C in Abhängigkeit von der Position der Katalysatoraufnahme dar.

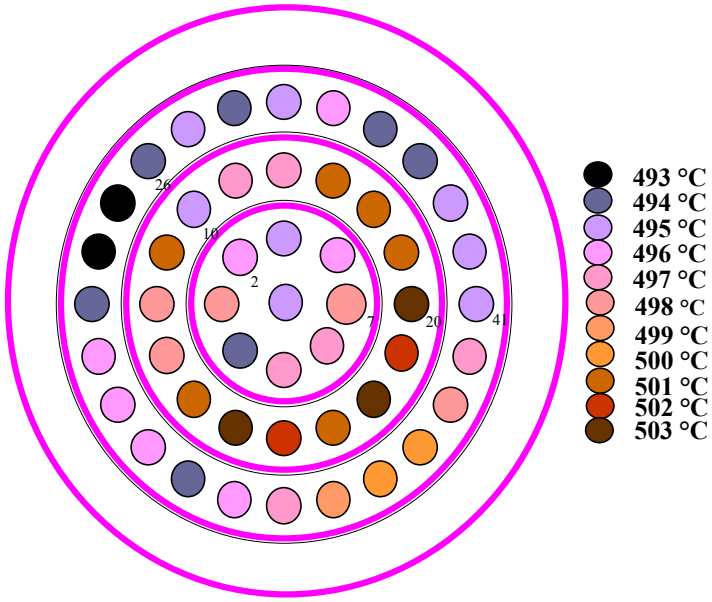


Abbildung 5-73: Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C.

Die mittlere Reaktortemperatur liegt bei 497,2 °C mit einer Standardabweichung von ± 2,9 °C. Der niedrigste Temperatur (493 °C) wurde in Teil C und die höchste Temperatur in Teil B gemessen. Diese Messung wurde im nicht optimierten Zustand vorgenommen. Die Temperaturdifferenz zwischen kältester und heißester Katalysatoraufnahme beträgt 10 °C. Die erhaltenen Werte sind jedoch mit denen des optimierten Vorgängermodells vergleichbar.

Der Unterschied zwischen Soll- und Ist-Temperatur ist geringer als beim Vorgängermodell. Der Unterschied zwischen der Soll-Temperatur zur gemittelten Reaktortemperatur beträgt 3 °C anstelle von 11 °C beim Vorgängermodell. Dieser Unterschied ist noch geringer, wenn der Deckel samt Isolierung unter Reaktionsbedingungen angebracht ist, da der Wärmeverlust mittels Strahlung aus dem geöffneten Reaktorinnenraum vermieden wird.

Die örtliche Temperaturverteilung kann man bei den drei Teilen A-C separat betrachten. Im inneren Bauteil A beträgt die mittlere Temperatur 496,2 °C mit einer Standardabweichung von ± 1,4 °C.

Die mittlere Zone (Teil B) weist die höchsten Temperaturen auf. Die mittlere Temperatur liegt bei 500,1 °C mit einer Standardabweichung von ± 2,4 °C. Eine Optimierungsmaßnahme stellt die Änderung der Heizleistung des mittleren Heizleiters und Optimierung der Parameter des Temperaturreglers dar. Unter Umständen ist die Senkung der Solltemperatur des mittleren Heizleiters, der um Teil B gewickelt ist und den kleinsten Abstand zu den betreffenden Katalysatoraufnahmen hat, eine Möglichkeit, um zu einer homogeneren Temperaturverteilung zu gelangen. Die äußeren Katalysatoraufnahmen in Teil C haben die niedrigste mittlere Temperatur von 495,7 °C mit einer Standardabweichung von ± 2,0 °C.

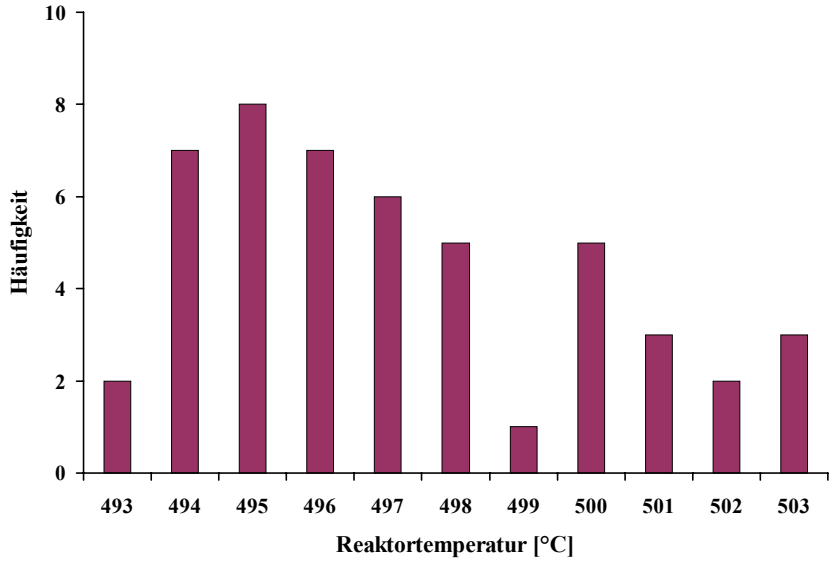


Abbildung 5-74: Häufigkeiten der Temperaturen an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C.

Eine Optimierungsmaßnahme zum Erlangen einer homogeneren Temperaturverteilung stellt eine verbesserte Isolierung um den Reaktor sowie eine eventuell erhöhte Solltemperatur am Heizleiter des Bauteils D dar. Die Optimierungsversuche wurden aus zeitlichen Gründen nicht vorgenommen, da die hier vorgestellten Ergebnisse denen des Vorgängermodells entsprechen und die vorgesehene Reaktionstemperatur für die Methanol-Synthese aufgrund der verwendeten Dichtungsmaterialien auf 250 °C limitiert ist.

5.1.4.5 Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme und der Randgängigkeit

Um einen Einfluß der einzelnen Katalysatoraufnahmen auf den katalytischen Umsatz auszuschließen, wurde ähnlich der beschriebenen Methode in Kapitel 5.1.1.6 vorgegangen. In jede Position der Katalysatoraufnahme wurde jeweils ein Katalysator aus einer automatisierten Synthese eingewogen. In diesem Falle handelte es sich nicht mehr um individuelle Katalysatoren, sondern um Cu/Al_2O_3-Katalysatoren, die vereinigt, vermengt und wieder aufgeteilt wurden. Die Katalysatoren wurden nochmals separat abgewogen. Die Katalysatorpatrone in Position 1 wurde mit 100 mg Trägermaterial (α-Al_2O_3) gefüllt.

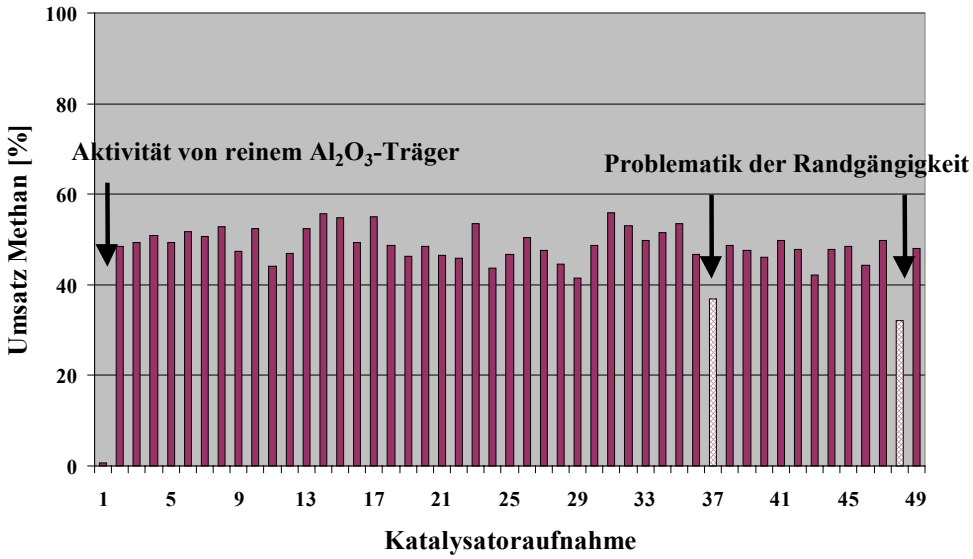


Abbildung 5-75: Paralleler Test von 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Position 37 und 48 zeigen ausgeprägte Randgängigkeit, diese Katalysatoraufnahmen wurden außer Betracht gelassen. Position 1 mit Trägermaterial, Leeraktivität. 1,5% CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.

In Abbildung 5-76 ist der Umsatz der Proben in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C gezeigt. Die Ergebnisse im Vergleich zu denen des Vorgängermodells sind schlechter. Man kann einen Unterschied von bis zu 13,3 % in den Umsätzen der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatoraufnahmen erkennen. Der Mittelwert des Umsatzes aller relevanten 46 Katalysatoren beträgt 49,0 % mit einer Standardabweichung von ± 3,5 % entsprechend einem relativem Fehler von ± 7,1 %. Der minimale Wert des katalytischen

Umsatzes beträgt 41,4 % in Katalysatoraufnahme 29 und der maximale Wert des katalytischen Umsatzes in Katalysatoraufnahme 31 56,0 %.
Die gekennzeichneten Katalysatoraufnahmen 37 und 48 zeigen ausgeprägte Randgängigkeit. Dies konnte durch den Austausch der Katalysatoren verifiziert werden. Die vertauschten Proben zeigten, daß keine Abhängigkeit vom Katalysator, sondern eine Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme vorliegt. Außerdem sind alle katalytischen Umsätze zu niedrigeren Werten im Vergleich mit dem Vorgängermodell (mittlerer Umsatz betrug 62,7 %) verschoben. Dies ist ein weiteres Indiz für die Randgängigkeit. Im kurzen Zeitraum der Untersuchungen zur Methan-Oxidation konnte in diesem Reaktor keine Lösung für dieses Problem gefunden werden. Der Austausch aller Dichtungen in der Einsetzplatte gegen neue Dichtungen führte zu keiner Beseitigung der Randgängigkeit auf allen Katalysatoraufnahmen. Es konnten in allen Untersuchungen nur wenige und nicht immer dieselben Katalysatoraufnahmen identifiziert werden, bei denen die Randgängigkeit nicht ausgeprägt war und Ergebnisse vergleichbar mit denen des Vorgängermodells erzielt wurden.

Eine Lösung des Problems der Randgängigkeit und möglicherweise der Querdiffusion unterhalb der Einsatzplatte, die bei der Methan-Oxidation allerdings nicht festgestellt wurde, wurde für den Einsatz bei tieferen Temperaturen (T<250 °C) für das Methanol-System gefunden. Die Lösung dieses Problems beruht auf Untersuchungen von C. Kiener[2] zur Methanol-Synthese unter Niederdruckbedingungen bei Temperaturen unter 250 °C und wurde gemeinsam erarbeitet und experimentell überprüft.

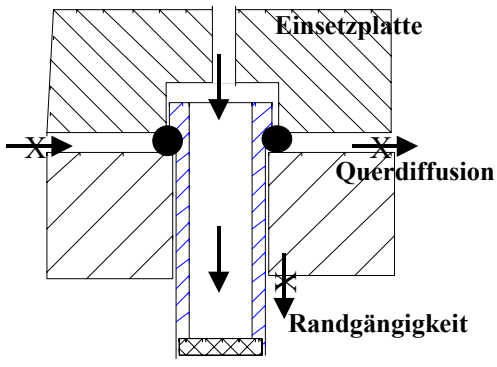


Abbildung 5-76: Prinzip des Einsatzes von einem O-Ring, der um die Katalysatorpatrone gelegt wird, um die Randgängigkeit und Querdiffusion zu unterdrücken.

Es wurde ein Viton-O-Ring, dessen Nennweite kleiner ist als der Aussendurchmesser der Katalysatorpatrone über die Katalysatorpatrone bis hinauf zum Kragen gestülpt. Der

O-Ring dichtet mit der Einsetzplatte, der Wand der Katalysatorpatrone sowie mit dem Reaktorboden ab und verhindert die Randgängigkeit sowie die Querdiffusion. Auf die Dichtungen in der Einsetzplatte könnte verzichtet werden, da der O-Ring die Dichtfunktion übernimmt. Die Höhen der Einsetzplatte mit dem Kragen der Katalysatorpatronen, der jetzt um den Durchmesser des O-Rings höher aus der Ebene des Reaktorbodens ragt, mußten angepaßt werden, da der Kragen der Katalysatorpatrone gegen den O-Ring und dieser gegen den Reaktorboden angepreßt wird. Für die Hochtemperaturversuche der Methan-Oxidation standen keine geeigneten Materialien zur Verfügung.

5.1.4.6 Vergleich der katalytischen Ergebnisse aus dem Parallel-Reaktor mit einem konventionellen Laborreaktor

Ein Vergleich der katalytischen Daten des schon in Kapitel 5.1.3.12 benutzen Cu/Al_2O_3 Katalysators in einem konventionellen Reaktor wurde auch für das Nachfolgemodell durchgeführt. Es wurde unter denselben Bedingungen bei zwei Temperaturen verglichen. Wie aus Abbildung 5-77 hervorgeht, unterscheiden sich die katalytischen Daten der zwei Parallelreaktoren kaum. Dies zeigt, daß auch mit dem neuen parallelen System zuverlässige katalytische Daten gewonnen werden können. Dies wird auf die schon im Kapitel 5.1.3.12 beschriebenen Faktoren zurückgeführt.

Eine gute Vergleichbarkeit der katalytischen Ergebnisse aus diesem Parallelreaktor mit einem konventionellen Reaktor liefert die Verwendung von neuen Dichtungen in der Einsetzplatte unter Vermeidung von Randgängigkeit. Die Randgängigkeit ist besonders bei diesem Reaktor ausgeprägt. Dies wird auf den schnellen Verschleiß der Glimmerdichtungen in der Einsetzplatte zurückgeführt, eine Lösung konnte für den Hochtemperatureinsatz im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Ein Vergleich der katalytischen Daten, die bei Verwendung einer neuen Dichtung ohne lange Standzeit unter Ausschluß von Randgängigkeit und einer "typischen" Dichtung mit dem Problem der Randgängigkeit unter gleichen katalytischen Bedingungen gewonnen wurde, weist einen Unterschied auf. Mit der "neuen" Dichtung unter Ausschluß der Randgängigkeit wurden vergleichbare katalytische Daten wie im Vorgängermodell

gewonnen. Bei Verwendung einer neuen Dichtung werden höhere katalytische Umsätze erzielt und die Werte liegen näher an den Daten, die im konventionellen Reaktor erzielt wurden.

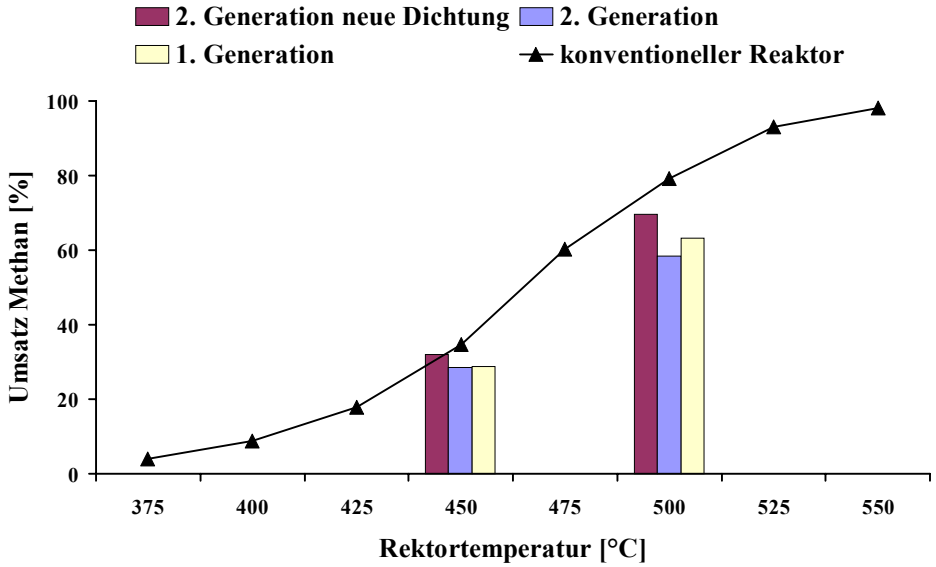


Abbildung 5-77: Vergleich von parallelem und konventionellem Festbettreaktor für 2 Gew % Cu/Al_2O_3-Katalysator, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. 1,5 % CH_4, 6,0% O_2 in Ar, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Im konventionellen Test wurde Stickstoff anstelle von Argon als Inertgasanteil benutzt. □ Paralleler Test des Vorgängermodells (Kapitel 5.1.1.9), ■ Paralleler Test mit neuer Dichtung, ■ Paralleler Test mit "normaler" Dichtung, (▲) konventioneller Test.

5.1.4.7 Zusammenfassung

Die Auslegung des 49-Kanal-Parallelreaktors und des Multiportventils für Hochdruckversuche von bis zu 65 bar standen bei der Konstruktion im Vordergrund.

Basierend auf den Erfahrungen mit dem Vorgängermodell wurden alle bekannten Schwachstellen vermieden. Die Wahl der Heizleiter mit kalten Enden, eine zusätzliche vierte integrierte Heizzone und größere Dimensionen (Größe und Masse) wurde auf der Reaktorseite beachtet. Auch die Gefahr eines Verkantens der Katalysatorpatronen in den einzelnen Katalysatoraufnahmen wurde beseitigt. Beim Multiportventil wurde besonders auf die Druckdichtigkeit und auf ein wartungsfreundlicheres Design geachtet.

Eine homogene Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten liegt, wie schon beim Vorgängermodell, vor.

Inhomogenitäten in der Temperaturverteilung im Reaktor müssen aufgrund des benutzten Bauprinzips in Kauf genommen werden, da die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Edelstahl und die lokale Beheizung durch Heizleiter die Temperaturführung erschwert. Die Temperaturverteilung innerhalb des hier beschriebenen nicht optimierten Hochdruckparallelreaktors ist mit der des optimierten Vorgängermodells vergleichbar.

Die größte Schwierigkeit lag in der Wahl der Dichtungsmaterialien. Einige kleine Änderungen im Design der Einsetzplatte und Katalysatoraufnahme und Schwierigkeiten mit der Haltbarkeit der Dichtungen in der Einsetzplatte führten zum Auftreten von Randgängigkeiten. Dieses Problem konnte im Rahmen dieser Arbeit für die Hochtemperaturversuche zur Methan-Oxidation nicht behoben werden. Eine kurzfristige und nicht langfristig tragfähige Verbesserung stellte die Verwendung von neuen Dichtungen dar.
Eine Lösung des Problems der Randgängigkeit und der Querdiffusion ist für katalytische Versuche unterhalb 250 °C Reaktionstemperatur durch die Verwendung von O-Ringen auf Elastomerbasis, die über die Katalysatorpatrone gezogen werden, gefunden worden.

Ein Vergleich der Ergebnisse der katalytischen Versuche mit denen des Vorgängermodells und des konventionellen Laborreaktors zeigt insbesondere unter Berücksichtigung der Randgängigkeit, daß vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

5.1.5 Literatur

[1] Diffusionskoeffizienten entnommen aus M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken (Hrsg.) in "Lehrbuch der Technischen Chemie" Kapitel 5, Tabelle 5.4, S. 71, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1987.

[2] T. Johann, Dissertation, Bochum, in Vorbereitung.

[3] O. Busch, Dissertation, Bochum, in Vorbereitung.

[4] M. Lopez, Dissertation, Bochum, 2001.

[5] R. R. Xiau, M. Sheintuch, D. Luss, *J. Catal.* **100**, 552 (1986).

[6] M. P. Harold, M. Sheintuch, D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 786 (1987).

[7] M. P. Harold, M. Sheintuch, D. Luss, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 794 (1987).

[8] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, *Chemie- Ing.-Techn.* **44**, 445 (1972).

[9] C. van Heerden, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1242 (1953).

[10] C. van Heerden, *Ind. Eng. Sci.* **8**, 133 (1958).

[11] C. Kiener, Dissertation, Bochum, in Vorbereitung.

5.2 Drei-Phasen-Reaktion

Zusätzlich zu den heterogen katalysierten Gasphasen-Reaktionen und den entsprechenden vorgestellten Testreaktoren wurde untersucht, ob eine parallele Ausprüfung von Katalysatoren in flüssigen Phasen unter Hochdruck möglich ist. Dazu wurde die Hydrierung von Crotonaldehyd als Testreaktion untersucht und Testreaktoren hierfür entwickelt und überprüft.

Die zentralen Einheiten stellen die Testreaktoren dar, die die simultane Testung von Katalysatoren in einer beliebigen Drei-Phasen-Testreaktion erlauben. Dabei handelt es sich um diskontinuierlich betriebene Suspensionsreaktoren. In diesen Reaktoren können die Bedingungen wie Druck, Temperatur, Reaktionszeit, Rührgeschwindigkeiten, Volumen, Lösungsmittel und Verhältnis von Lösungsmittel zu Edukt (Zusammensetzung) in gewissen Grenzen variiert werden, wie dies auch bei konventionellen Reaktoren üblich ist. Die externen Heizsysteme erlauben es, den Reaktor dabei auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen. In der jeweiligen Apparatur wird das Gas aufgepreßt und bei Reaktionsende entspannt, anschließend werden die Zusammensetzungen des flüssigen Reaktionsgemisches mittels Gaschromatographie off-line analysiert.

5.2.1 25facher Rührautoklav

5.2.1.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Der Reaktor besteht aus einem Reaktorgrundkörper, Stahleinsätzen und einem Reaktordeckel. Der Reaktorgrundkörper ist aus einem Messingblock mit einem Gesamtdurchmesser von 240 mm und einer Gesamthöhe von 100 mm gefertigt. Die genauen Abmessungen des Reaktorgrundkörpers sind der Rißzeichnung in Abbildung 5-79 zu entnehmen. In den Reaktorgrundkörper wurden 25 Aufnahmen gebohrt, in den die Reaktionsgefäße paßgenau eingelassen werden. Bei den Reaktionsgefäßen handelt es sich um Stahleinsätze aus V4A mit einer Gesamthöhe von 60 mm und einem Durchmesser von 22 mm. Am oberen Rand des Stahleinsatzes

befindet sich ein kleiner Kragenrand, der mit den entsprechenden Vertiefungen im Reaktorgrundkörper eben abschließt. Die Stahleinsätze haben eine Höhe von 58 mm, einen Innendurchmesser von 20 mm und ein Maximalvolumen von 18,2 ml.
Die genaue geometrische Verteilung der Aufnahmen ist durch das verwendete Antriebssystem bedingt und ist in Abbildung 5-78 gezeigt. Weiterhin sind in vier einzelnen Aufnahmen die dazu gehörenden Stahleinsätze eingesetzt. Der Reaktordeckel ist weitaus komplizierter aufgebaut als der Reaktorgrundkörper. Im Reaktordeckel sind, wie aus Abbildung 5-78 ersichtlich ist, zwei Gaszuführungen mit angeschlossenem Manometer und das Rührwerksystem implementiert.

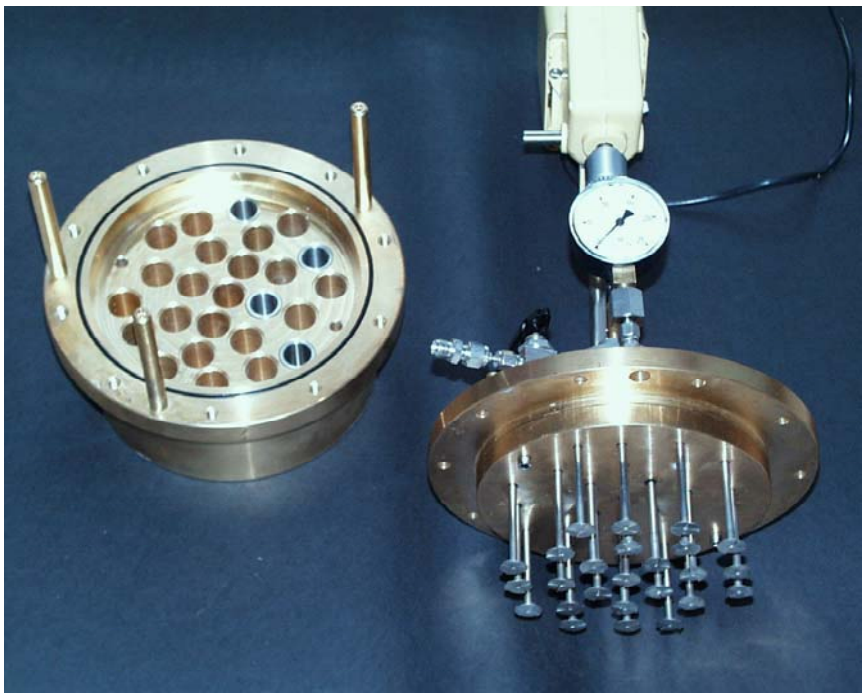


Abbildung 5-78: Fotografie des Reaktorgrundkörpers mit 4 Stahleinsätzen und des Reaktordeckels mit Rührwerk, Manometer und Motoreinheit.

Der Reaktordeckel ist mit zwei Gaszuführungen ausgestattet, um den Reaktor mit Gas zu füllen, zu entleeren und eine kontinuierliche Spülmöglichkeit bereitzustellen. An einem der Gaseinlässe ist ein Manometer mit einer *SWAGELOK*-Verbindung angebracht, um einerseits den Anfangsdruck einzustellen und andererseits die Druckabnahme während der Reaktion zu messen. Das Rührwerksystem beinhaltet die Rührer, ein Planetengetriebe, eine Magnetkupplung und einen Motor. Das Planetengetriebe wurde verwendet, um ein möglichst einfaches und kompaktes Rührsystem und eine homogene Rührgeschwindigkeitsverteilung zu gewährleisten. Bei

den Rührern (siehe Abbildung 5-83a) handelt es sich um Propellerrührer mit einem Durchmesser von 16 mm, einer Dicke von 1 mm und einer Steigung von ca. 20°. Die Welle hat eine Länge von 70 mm und einen Wellendurchmesser von 5 mm. Die 25 hohlen Rührstangen sind über Zahnräder miteinander synchronisiert verbunden. Das in der Rißzeichnung (Abbildung 5-80) rot gekennzeichnete zentrale Zahnrad ist über eine Welle und eine Magnetkupplung mit einem *HEIDOLPH*-Rührmotor (Typ *RZR1*, 220V, 50 Hz, 280-2200 min^{-1}) verbunden. Die Magnetkupplung erlaubt es, auf komplizierte und aufwendige Wellendichtungen zu verzichten.

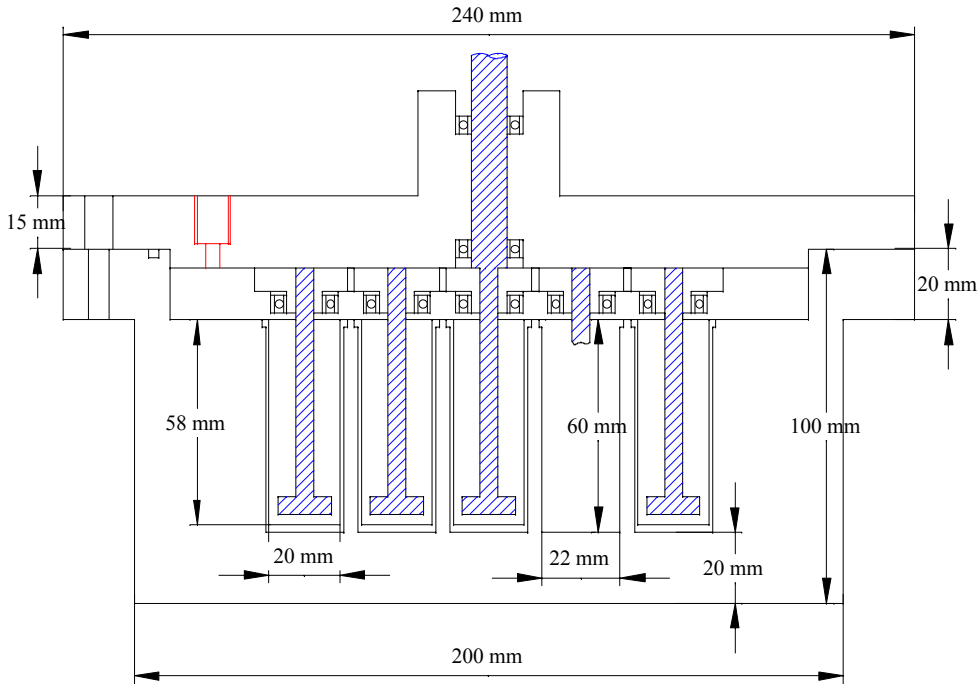


Abbildung 5-79: Seitliche Rißzeichnung des Reaktors mit Maßen.

Der Reaktor ist auf einen maximalen Druck von bis zu 50 bar und Reaktionstemperaturen von Raumtemperatur bis zu 100 °C ausgelegt. Der Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur kann durch externe Heizungssysteme erreicht werden. Der massive Messingkörper und die Wahl der externen Heizquelle sollte eine homogene Wärmeverteilung gewährleisten. Der Reaktor ist zwischen Reaktorgrundkörper und Reaktordeckel mit einer Gummidichtung gegen die Außenatmosphäre gedichtet.

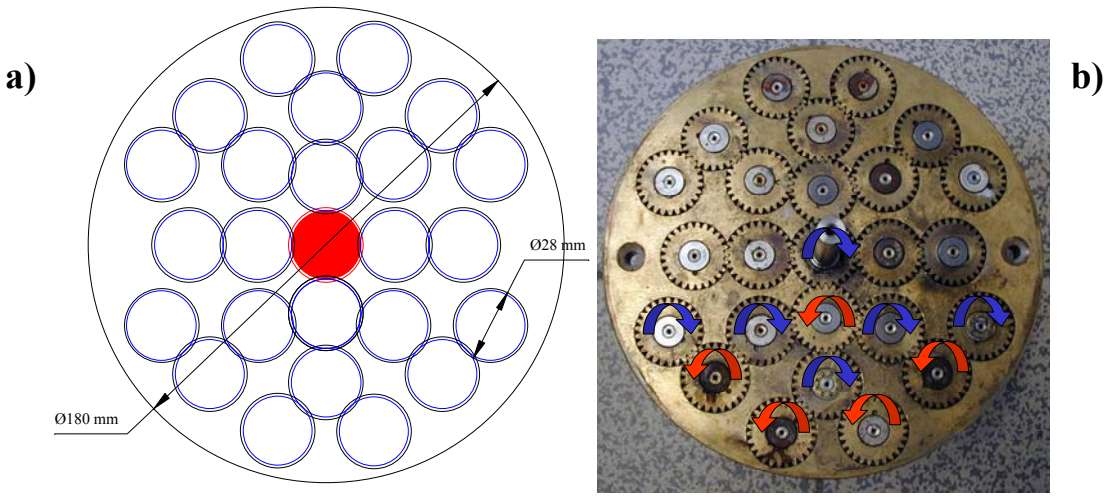


Abbildung 5-80: a) Rißzeichnung des Planetengetriebe und b) Blick von oben auf das demontierte Planetengetriebe.

In Abbildung 5-80 ist eine schematische Zeichnung und eine Fotografie des Planetengetriebes gezeigt. Das zentrale - markierte - Zahnrad wird durch den Motor über die Magnetkupplung angetrieben und verteilt die Motorkraft auf alle anderen Zahnräder. Durch die gleichen Größen der einzelnen Zahnräder wird eine gleiche Rührgeschwindigkeit erreicht. Bei der Verwendung der Zahnräder muß man aber berücksichtigen, daß sich die Drehrichtung der benachbarten Rührer (Zahnräder) ändert. Diese Tatsache führt zu der verwendeten geometrischen Anordnung, wie sie in der Rißzeichnung (Abbildung 5-80a) dargestellt ist. Es ist sichergestellt, daß keine gleichlaufenden Zahnräder miteinander verzahnt sind, was zu einer Blockierung führen würde. Die Drehrichtungsänderung wurde aber bei den einzelnen Rührern beachtet, die Steigung ist für die links- und rechtsdrehenden Propellerrührer entsprechend angepaßt. Die unterschiedlichen Drehrichtungen der einzelnen Zahnräder sind an Beispielen in der rechten Hälfte der Abbildung 5-80 durch Pfeile gekennzeichnet.

5.2.1.2 Apparative Änderungen im Design nach den ersten Versuchen

Bei den ersten Versuchen traten folgende Probleme auf:

- Reaktionslösung und Katalysator wurde beim Ablassen des Gases ausgetragen
- Katalysatorablagerungen am Propellerrührer
- Rührwerk funktionierte unter Reaktionsbedingungen nicht immer

Reaktionslösung und Katalysator wurde beim Ablassen des Gases ausgetragen

In Abbildung 5-81 ist das Prinzip der Austragung von Reaktionslösung und Katalysator und die Lösung des Problems dargestellt. Beim Ablassen des Druckes durch Öffnung eines 2-Wege-Hahnes bei einer der beiden Gaszuführungen kam es regelmäßig zum Austrag von Reaktionslösung und Katalysator. Dieses Problem konnte gemindert werden, indem der Druck sehr langsam reduziert wurde. Dies wurde durch den Einbau eines *SWAGELOK*-Feinregelventils realisiert, womit die Geschwindigkeit des Ablassens kontrolliert werden konnte. Trotzdem kam es gelegentlich zum Austrag von Reaktionslösung und Katalysatormaterial. Dieser Austrag ist in der mittleren Zeichnung in Abbildung 5-81 dargestellt.

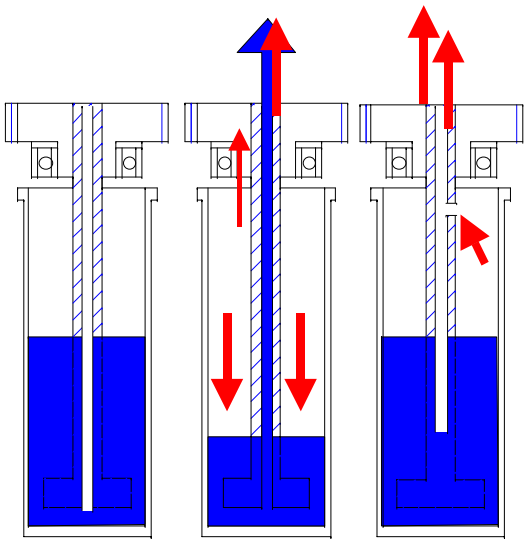


Abbildung 5-81: Schematische Darstellung der Austragung von Reaktionslösung. Mitte: vor und rechts: nach der Modifizierung.

Wahrscheinlich ist die Innenseite zwischen Reaktorgrundkörper, Stahleinsätzen und Reaktordeckel zu paßgenau gearbeitet, so daß ein Teil des Gases beim Ablassen des Drucks durch die hohle Welle abgeführt wurde. Dies hatte zur Folge, daß auch die Reaktionslösung durch die Welle gedrückt wurde (mittlere Abbildung 5-81), sich im Zwischenraum des Planetengetriebes vermischen konnte und durch den Gasauslaß herausgedrückt wurde. Es war wahrscheinlich, daß sich Reaktionslösungen aus verschiedenen Aufnahmen im Planetengetriebe vermischen und ein Teil dieser undefinierten Lösung zurück in verschiedene Aufnahmen gelangen konnte. Die Folge davon war, daß die tatsächlichen Aktivitäten und Selektivitäten von unterschiedlichen Katalysatoren nicht mehr sicher zu bestimmen waren.

Ein weiteres Indiz dafür, daß dies auftrat, waren die rostigen Drucklager in Abbildung 5-82 (rote Pfeile) und die angelaufenen Messingstellen (blaue Pfeile).

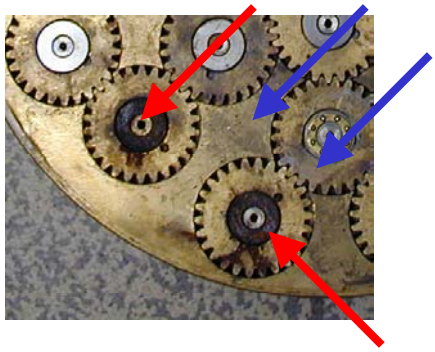


Abbildung 5-82: Fotografie eines Details des Planetengetriebes mit korrodierten Zahnrädern (rote Pfeile) und angelaufenen Messingsstellen (blaue Pfeile).

Das Problem wurde durch die Veränderung der Gaszuführung an der Welle gelöst. Um einen besseren Gaseintrag zu gewährleisten, befand sich am unteren Ende des Rührers eine Bohrung. Diese Bohrung wurde an das obere Ende verlegt und die Welle am Propellerende verschweißt. Auf der rechten Seite der Abbildung 5-81 ist die Änderung dargestellt.

Abbildung 5-83 zeigt eine Fotografie und eine schematische Zeichnung der Änderung der Gaszuführung (A). Da diese Öffnung nun oberhalb der Reaktionslösung liegt, trat ein Austrag von Reaktionslösung selbst bei schnellerem Ablassen des Reaktionsgases nicht mehr auf, wodurch auch eine mögliche Kreuzkontamination der Reaktionslösungen durch Vermischung ausgeschlossen ist.

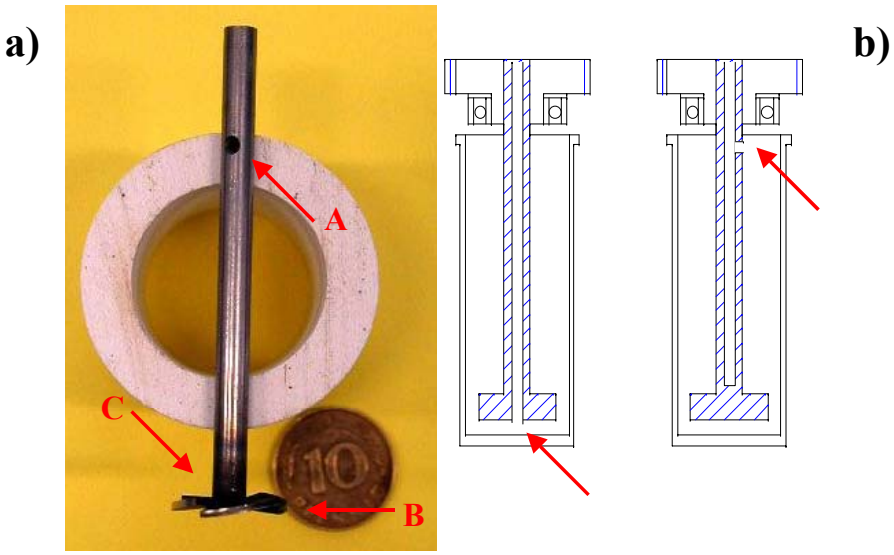


Abbildung 5-83: a) Seitlicher Blick auf einen ausgebauten Propellerrührer, A: Änderung der Gaszuführung, B: Scherwinkel der Propeller, C: Katalysatorablagerungen; b) Schemazeichnung der Details der Änderungen der Gaszuführungen, 10 Pf-Münze als Größenvergleich.

Katalysatorablagerungen am Propellerrührer

Mit Verweis (C) ist in Abbildung 5-83 eine Katalysatorablagerung markiert. Die Reinigung der Rührer erfolgte manuell mittels einer Bürste. Durch den geringen Abstand der Rührer war der Arbeitsraum sehr beengt und deshalb die Arbeit sehr schwierig und zeitaufwendig. Aus konstruktionstechnischen Gründen war ein Ausbau der Rührer nicht ohne weiteres möglich. Katalysatorablagerungen waren besonders bei auf Aktivkohle basierenden Palladium-Katalysatoren gravierend. Nach der Reaktion klebten kleinste Mengen von Katalysatormaterial an den Rührblättern. Durch Reinigung mittels Lösungsmittel/Wasser und Einschalten des Rührwerkes wurden grobe Verunreinigungen und durch intensive mechanische Reinigung mittels Bürste die restlichen Ablagerungen entfernt. Im Durchschnitt wurde für die Reinigung des Rührwerks eine Stunde benötigt. Einige Ablagerungen, vor allem an den Kanten und Ecken des Rührers, könnten nur durch Ausbau und intensive Reinigung, z.B. mittels Sandstrahlens, komplett entfernt werden.

Rührwerk funktionierte unter Reaktionsbedingungen nicht immer

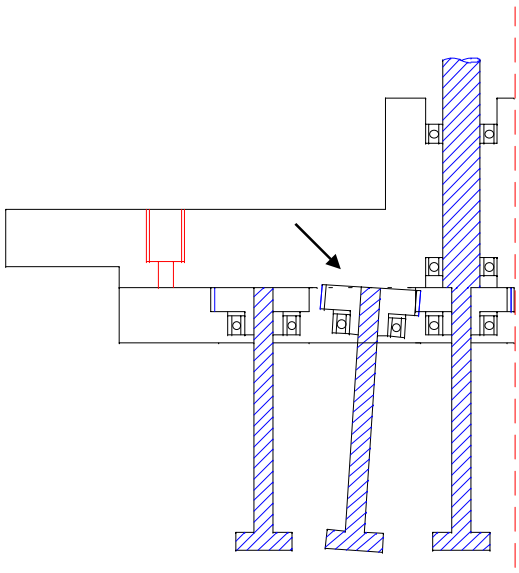


Abbildung 5-84: Blockieren des Planetengetriebes durch Verkanten der Zahnräder und durch Veränderung der Lage eines Zahnrads ausgelöst.

In Abbildung 5-84 ist das Verkanten einzelner Zahnräder und dadurch das Blockieren des Planetengetriebes dargestellt. Dieses war im zusammengesetzten Zustand visuell nicht erkennbar und wurde nur durch ein charakteristisches Schlaggeräusch an der Magnetkupplung bemerkbar. Das Funktionieren des Rührwerks im zusammengebauten Zustand konnte bei normalen Lauf akustisch durch ein metallisches Laufgeräusch, hervorgerufen durch die rotierenden Zahnräder, erkannt werden.

Das Schlaggeräusch beim Stillstand des Rührwerks wird durch die Magnetkupplung erzeugt. Der obere Magnet, der direkt mit dem Motor verbunden ist, gleitet über den feststehenden unteren Magneten, der mit dem Rührwerk verbunden ist, hinweg. Die Kräfte, die beim Hinübergleiten der gleichen oder entgegengesetzten Magnetpole wirken, erzeugten dieses Schlaggeräusch.

Durch den nachträglichen Einbau von Drucklagern, konnte ein Blockieren des Rührwerks vermieden werden. Die Drucklager sorgten dafür, daß sich die Zahnräder nicht mehr verkanten konnten.

5.2.1.3 Automatisierte Katalysevorbereitung und automatisierte Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die Vorbereitungen des katalytischen Tests wurden mit Hilfe des im Kapitel 4.1 beschriebenen Pipettierroboters *232 XL* der Firma *GILSON* durchgeführt. 500 µl Crotonaldehyd wurden zu 5000 µl Methanol in die entsprechenden Stahleinsätze gegeben. Entweder vor oder nach dem Einfüllen der Lösungen wurde die entsprechend abgewogene Menge Katalysator eingefüllt. Das manuelle Abwiegen der bis zu 28 Katalysatoren war der limitierende Faktor bei der Vorbereitung des katalytischen Tests. Die anderen Vorbereitungen liefen automatisiert ab (Dauer: 61 Minuten) und mußten nur gelegentlich überwacht werden. Deshalb wurde die Katalysatorzugabe bevorzugt nach dem Einfüllen der Lösungen durchgeführt, da beide Aufgaben parallel erledigt werden konnten.

Nach der Reaktion wurde manuell je ein Teil der schwarzen Reaktionslösung durch einen Filter (*MINISART RC4*, *SARTORIUS*) in Gaschromatographie-Probengefäße umgefüllt. Dies geschah zur Abtrennung des Katalysators von der Reaktionslösung, um eine sichere gaschromatographische Analyse zu gewährleisten.

Die weitere automatisierte Aufarbeitung der Proben geschah mit Hilfe des Pipettierroboters. 100 µl Standardlösung (1:5 iso-Propanol/Methanol) wurden zu 100 µl Reaktionslösung gegeben, mit 1000 µl Ether verdünnt und gaschromatographisch off-line analysiert. Die benötigte Zeit für diese automatisierte Vorgehensweise betrug 64 Minuten zusätzlich zu der Zeit für die manuellen Filterschritte, die im Durchschnitt etwa 45 Minuten betrug.

Der Gesamtumsatz wurde aus der Konzentration der Produkte ermittelt. Dieses Verfahren wurde in allen Meßreihen angewendet.

5.2.1.4 Stofftransportlimitierung bei Hydrierungen in Flüssigphasen

Das größte Problem bei der Untersuchung von Hydrierungen in flüssiger Phase stellt die Stofftransportlimitierung dar. In Dreiphasen-Suspensions-Reaktoren wird der feste Katalysator in der flüssigen Phase suspendiert und der Reaktand als Gas zugeführt. Der gasförmige Reaktand muß die Transportwiderstände des Stoffübergangs vom Kern der Gasphase an die Phasengrenzfläche gas/flüssig (Durchtritt durch den gasseitigen Grenzfilm), den Stoffübergang von der Phasengrenzfläche in den Kern der flüssigen Phase (Durchtritt durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm um die Gasblase) und den Stofftransport durch den Film um das Katalysatorkorn überwinden, bis er in der Reaktion am Katalysator verbraucht wird. Da der Widerstand des gasseitigen Grenzfilms im allgemeinen vernachlässigbar klein ist, bleiben der Durchtritt des Reaktanden durch die flüssigkeitsseitigen Grenzfilme um die Blase und das Katalysatorkorn sowie die Oberflächenreaktion am Katalysator für das gesamte Reaktionsgeschehen bestimmend. Liegt eine Stofftransportlimitierung vor, kann keine Aussage über die Aktivität und Selektivität von Katalysatoren getroffen werden, da nicht der Katalysator, sondern der Stofftransport die Limitierung des Umsatzes darstellt und unterschiedlich aktive Katalysatoren die gleichen Ergebnisse liefern. Stofftransportlimitierungen der flüssigkeitsseitigen Grenzfilme sind auszuschließen, wenn die doppelte Menge Katalysator auch den doppelten Umsatz ergibt.

Die Stofftransportlimitierung kann durch ausreichende Rührgeschwindigkeiten (900-1300 U/min) und Verringerung der Katalysatormenge vermieden werden.

Beim verwendeten Katalysator handelt es sich um einen industriellen Katalysator der Firma *BASF*. Er ist ein mit 5 Gew % Platin dotierter Katalysator auf Aktivkohlebasis. Dieser ist ein relativ aktiver und unselektiver Katalysator. Er wurde gewählt, um die Stofftransportlimitierung bei den zu "screenenden" Katalysatoren auszuschließen. Wenn ein aktiver Katalysator nicht durch Stofftransport limitiert wird, ist dies bei weniger aktiven Katalysatoren ebenfalls nicht zu erwarten.

Wie Abbildung 5-85 zeigt, kann man eine Massentransportlimitierung bei 30 mg Katalysator ausschließen, da eine proportionale Steigerung des Umsatzes bei erhöhter Katalysatormenge ermittelt wurde. Jedoch liegt nicht immer genau eine Verdoppelung des Umsatzes bei doppelter Katalysatormenge vor. Die Fehler liegen aber im Rahmen

der Reproduzierbarkeit der Apparatur und der gaschromatographischen Analyse. Bei mehr als 30 mg Katalysatormenge scheint die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen jedoch stofftransportlimitiert zu sein. Um eine Massentransportlimitierung auszuschließen, wurden im Falle der platinbasierten Systeme bei den meisten Untersuchungen nur 15 mg Katalysator verwendet.

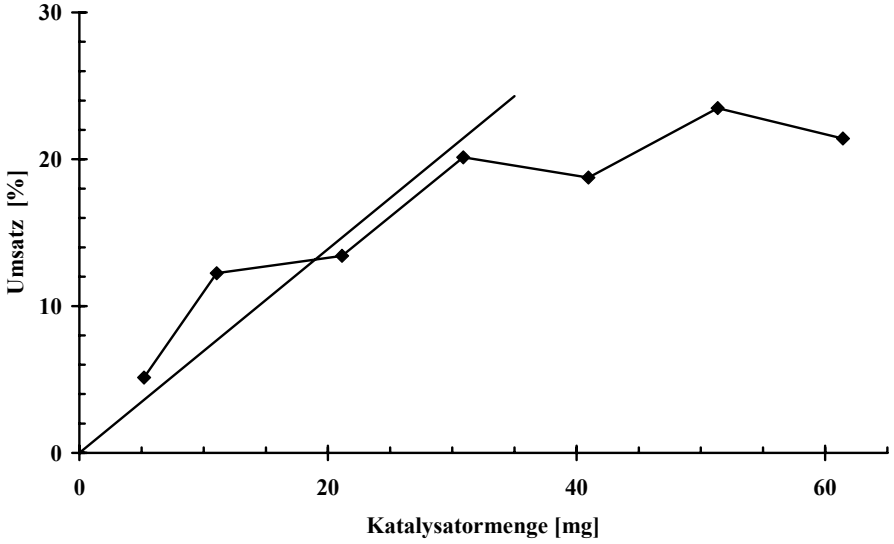


Abbildung 5-85: Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, reduziert mit H_2 bei 350 °C, 25 bar H_2, 1,5 h).

Für die Bestimmung der Stofftransportlimitierungen im Fall von auf Aktivkohle basierenden Palladium-Katalysatoren konnte Thomson et. al.[1] feststellen, daß eine Massentransportlimitierung im Falle der Palladium-basierten Systeme ab einer Einwaage von 20 mg vorliegt.

Im Falle der hochaktiven Pd/C-Katalysatoren ist das System in der Lage, innerhalb von 15 Minuten genügend Wasserstoff für nahezu vollständigen Umsatz von Crotonaldehyd zu liefern. Im Gegensatz dazu sind die Pt/C-Katalysatoren bei einer Reaktionszeit von 90 Minuten und einer Katalysatoreinwaage von oberhalb 30 mg scheinbar stofftransportlimitiert. Da eine externe Stofftransportlimitierung nicht vorliegen kann, muß eine andere Ursache für das Erreichen eines Plateaus in der Umsatz/Katalysatormenge Auftragung vorliegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Untersuchungen für interne Stofftransportlimitierungen durchgeführt und aus diesem Grunde kann eine interne Stofftransportlimitierung nicht ausgeschlossen werden.

Eine Verbesserung der Diffusion des Wasserstoffs an der Grenzfläche von Gas und Flüssigphase in die Flüssigphase und der Diffusion des gelösten Wasserstoffs zum Katalysator kann durch eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeiten sowie durch bessere Rührergeometrie erreicht werden. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeiten konnte nicht realisiert werden, da für diesen Fall eine stärkere Magnetkupplung benötigt würde. Die momentan verwendete Magnetkupplung konnte nur bis zu einer bestimmten Drehzahl des *HEIDOLPH*-Rührermotors verwendet werden, da ab einer höheren Drehzahl die Kraftkopplung nicht mehr ausreichte. Das Rührwerk stand still oder wurde nicht kontinuierlich angetrieben. Diese konnte einerseits im geschlossenen Zustand an Hand der Laufgeräusche (siehe Kapitel 5.2.1.2, Rührwerk) oder im offenen Zustand visuell beobachtet werden. Dies könnte durch Austausch der Magneten gelöst werden. Weiterhin ist ein besserer Gaseintrag in die Flüssigphase durch eine andere Rührergeometrie möglich, z.B. durch einen steileren Scherwinkel des verwendeten Rührblattes. Diese Maßnahme war auch erfolgreich, führte aber zu einem Dominieren eines anderen nicht erwünschten Nebeneffektes. Es trat nun verstärkt Kreuzkontamination durch die Gasphase auf, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

5.2.1.5 Nachteile im Design des 25fachen Druckautoklaven

Durch den relativ einfach gewählten Aufbau des Reaktors ist eine Vermischung der einzelnen Proben durch Diffusion der Produkte und Edukte durch die Gasphase möglich. In Abbildung 5-86 ist das Prinzip der Kreuzkontamination dargestellt. Der rot schraffierte Bereich stellt den gemeinsamen Gasraum dar. Dieser ist durch den Aufbau des Rührwerks und die gemeinsame Gaszuführung bedingt. Der Reaktor besitzt nur eine gemeinsame Gaszuführung, Dichtungen zwischen den einzelnen Einsätzen sind nicht realisierbar.

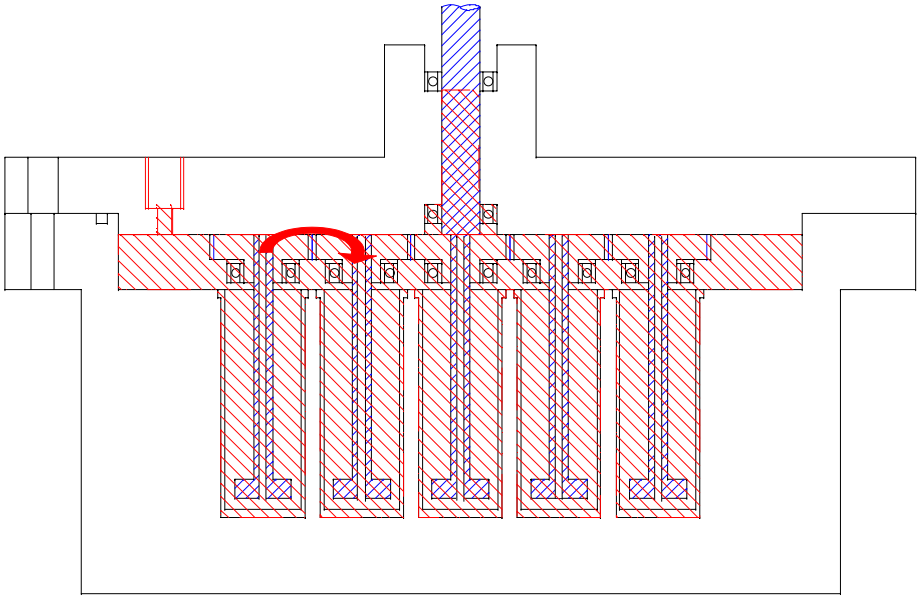


Abbildung 5-86: Schematische Darstellung des gemeinsamen Gasraums und der möglichen Kreuzkontamination durch Diffusion zwischen den Aufnahmen.

Experimente, um den Grad des möglichen Austausches von Produkten und/oder Edukt festzustellen, wurden durchgeführt. Es wurden 24 Stahleinsätze mit 4900 µl Methanol und 1000 µl Crotonaldehyd gefüllt, die mittlere Katalysatoraufnahme wurde mit einem nur 4900 µl Methanol enthaltendem Stahleinsatz versehen. Der Reaktor wurde geschlossen, mit 25 bar Stickstoff gefüllt und 16 Stunden gerührt. Die Analyse des Methanols (Blindprobe) des gefüllten Stahleinsatzes ohne Crotonaldehyd mittels Gaschromatographie ergab einen Anteil von 3,6 % Crotonaldehyd. Offenbar ist die Kreuzkontamination bei Reaktionszeiten von bis zu fünf Stunden vernachlässigbar. Trotzdem enthielten alle katalytischen Testreihen, die in dieser Arbeit und in folgenden Studien durchgeführt wurden, eine Blindprobe, um die Kreuzkontamination zu kontrollieren. In den meisten Fällen war der größte Anteil der Verunreinigung das Edukt Crotonaldehyd (CrHO) bei Konzentrationen von etwa einem Prozent. Verunreinigungen durch Butyraldehyd (BuHO), Crotylalkohol (CrOH) und Butanol (BuOH) wurden mit einer Gesamtkonzentration von weniger als einem halben Prozent gefunden.

5.2.1.6 Weitere Ergebnisse und katalytische Testreihen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine weiteren Untersuchungen und katalytische Testreihen durchgeführt. Der Reaktor wurde für weitere Untersuchungen, welche meinerseits nur begleitet worden sind, von Herrn Dr. S. Thomson übernommen. Die Untersuchungen zielten darauf, das System zu validieren und metallmodifizierte Pt-Katalysatoren für die Crotonaldehydhydrierung zu evaluieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden von Thomson et al. veröffentlicht.[1]

5.2.1.7 Zusammenfassung

Für die Untersuchungen zur parallelen Testung von Hydrierkatalysatoren in Flüssigphase wurde ein Druckautoklav mit integriertem Rührwerk mit Planetengetriebe gebaut. Ein Planetengetriebe wurde verwendet, um ein möglichst einfaches und kompaktes Rührsystem und eine homogene Rührgeschwindigkeitsverteilung zu gewährleisten. Der Parallelreaktor hat eine Kapazität von 25 Proben mit jeweils 6 ml Lösungsvolumina bei 50 bar Reaktionsdruck und maximal 100 °C.

Anfängliche mechanische Probleme des Rührwerkes wurden durch den Einbau von Drucklagern behoben und ein Funktionieren des Rührwerks sichergestellt. Weiterhin mußten die Gaseinlasse und Gasauslässe an der Rührwelle der verwendeten Propellerrührer verlegt werden, so daß eine problemlose Entspannung des Druckes des Reaktors am Ende der Reaktionszeit ohne Austrag oder Vermischung von Reaktionslösung und Katalysator sichergestellt werden konnte.

Als problematisch bei der ersten Generation erwiesen sich die Stofftransportlimitierung und die Kreuzkontamination. Um Stofftransportlimitierung zu vermeiden, war man auf eine Einwaage von 15 mg Katalysator beschränkt. Eine Erhöhung der Katalysatoreinwaage war nur durch höhere Rührgeschwindigkeiten und größeren Scherwinkeln der Rührer möglich. Höhere Rührgeschwindigkeiten und Scherwinkel der Rührer führten zu einem stärkerem Einfluß der Diffusion von Produkten und Edukt in der Gasphase, also zu einer größeren Kreuzkontamination. Die verwendete Konfiguration stellte den besten Kompromiß zwischen den Grenzen der

Stofftransportlimitierung und Kreuzkontamination dar. Eine Lösung dieser Probleme ist durch Änderungen in Details nicht realisierbar, weshalb ein neuer Reaktor konstruiert wurde.

Durch die Verwendung des Pipettierroboters wurde die Aufarbeitung der Proben erleichtert und ein effizienteres Arbeiten sowie ein größerer Probendurchsatz bei der Analyse ermöglicht. Die Kombination des Pipettierroboters mit einer automatischen Einspritzung der Proben in einen Gaschromatographen ging mit einer Steigerung des Probendurchsatzes einher. Es wurden viele Schritte automatisiert und der manuelle Aufwand verringert.

Mit den für die Dreiphasenkatalyse entwickelten Systemen ist eine Erhöhung des Durchsatzes von katalytischen Tests um den Faktor von etwa 25 möglich, ohne daß die Datenqualität wesentlich leidet.

5.2.2 Weiter- und Neuentwicklung des Reaktors für Drei-Phasen-Systeme

Basierend auf den Erfahrungen mit dem ersten parallelen Druckautoklaven wurde ein weiterentwickelter Reaktor gebaut. Bei diesem neuen Reaktor wurden vor allem die Schwachpunkte des ersten Reaktors behoben, wie Stofftransportlimitierung durch zu geringe Rührgeschwindigkeiten und Kreuzkontamination durch Diffusion der Produkte und des Eduktes durch den gemeinsamen Gasraum. Eine weitere Verbesserung stellt die Auslegung auf einen maximalen Druck bis zu 200 bar bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 200 °C dar.

5.2.2.1 Beschreibung des apparativen Aufbaus

Mit dem neuen Rührautoklaven ist es möglich, 29 Katalysatoren simultan unter Reaktionsbedingungen zu testen. Der Reaktor besteht aus vier Komponenten: Das Kernstück bildet dabei das Rührwerk. Weitere Komponenten sind die externen Heiz- oder Kühlsysteme, die Reaktionsgefäße und die Gasversorgung.

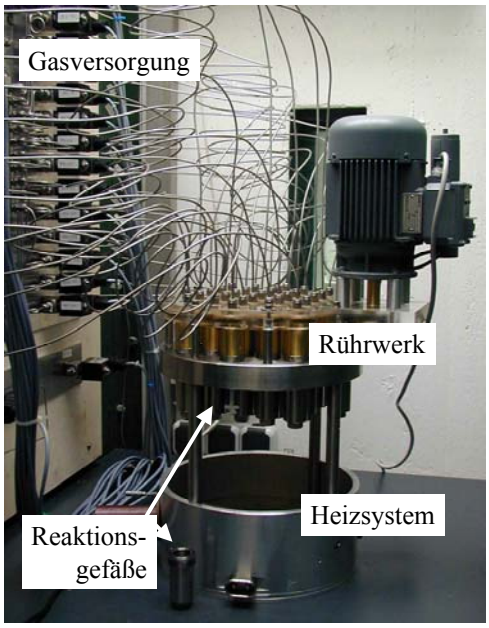


Abbildung 5-87: Fotografie des Gesamtreaktoraufbaus mit allen 4 Komponenten.

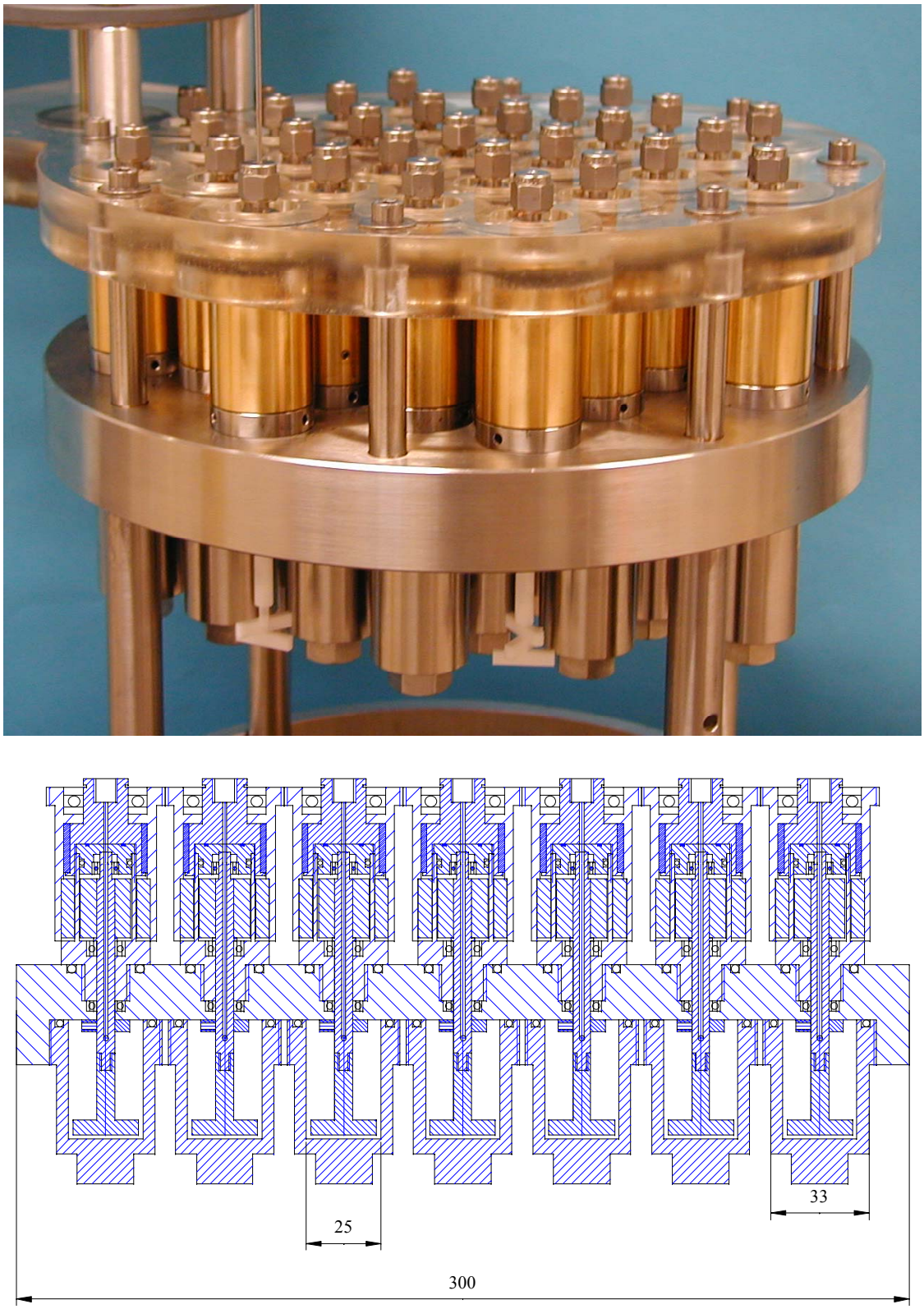


Abbildung 5-88: Reaktor und Schemazeichnung, Bemaßung in mm.

Rührwerk

Das Hauptbauteil des gesamten Reaktorsystems stellt das Rührwerk dar, es setzt sich aus folgenden Elementen zusammen: dem Motor, den 29 Magnetkupplungen, der Reaktorgrundplatte und den Kreuzbalkenrührern. Die selbstgefertigten Magnetkupplungseinheiten bilden dabei die Kernstücke. Die Magnetkupplungen wurden in der Feinmechanikwerkstatt des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung gebaut. Kommerzielle Produkte, wie zum Beispiel die der Firma *PARR*, schieden aus Kostengründen aus. Der Stückpreis solch einer kommerziellen Magnetkupplung lag bei ca. DM 3000. Dies würde für 29 Magnetkupplungen einem Kaufpreis in Höhe von DM 87000 entsprechen. Weiterhin ist es mit den hier entwickelten Magnetkupplungen möglich, Flüssigkeiten durch die Magnetkupplung zu dosieren.

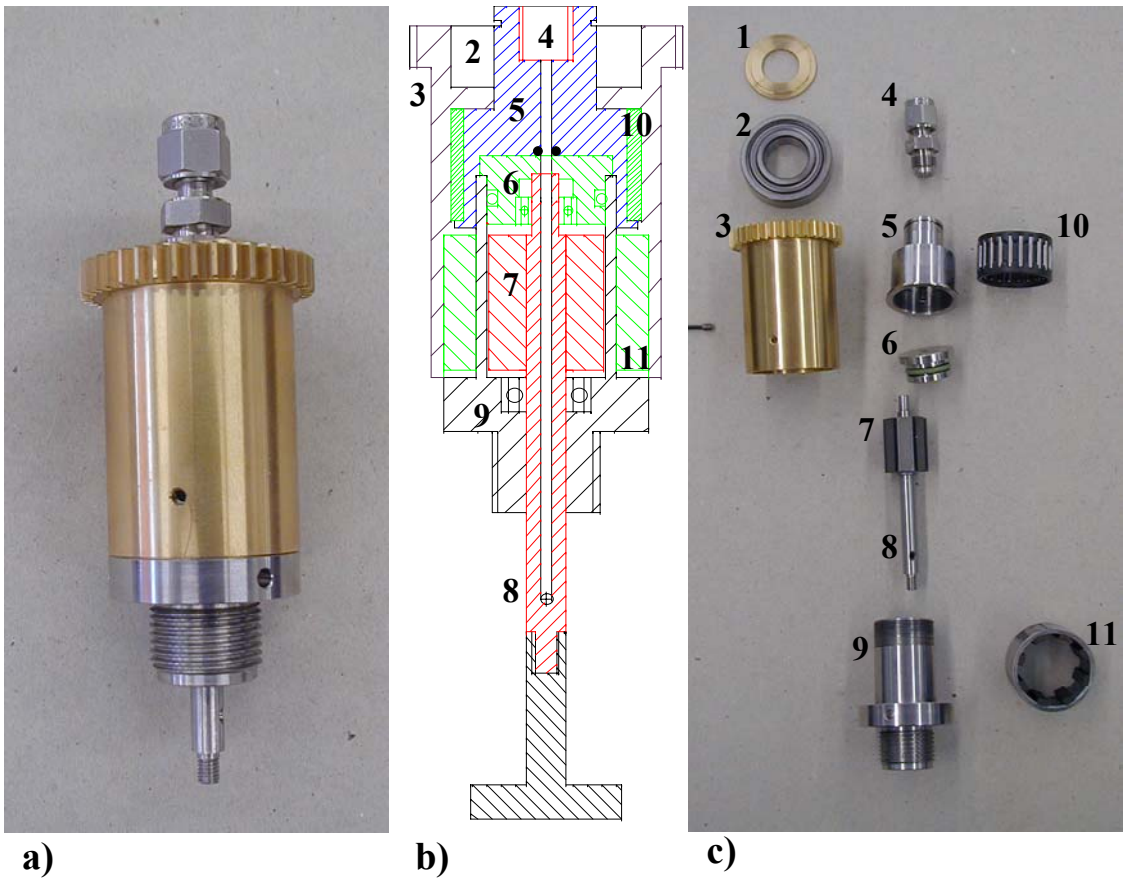


Abbildung 5-89: Fotografie und Skizze für die Magnetkupplung des Reaktors der zweiten Generation. 1 Staubschutz, 2 Kugellager, 3 Messinglocke mit Zahnrad, 4 *SWAGELOK*-Einschrauber, 5 Aufschrauber, 6 Kopfstück, 7 Welle mit inneren Magnetpaaren, 8 Gasöffnung, 9 Bodenstück, 10 Nadellager und 11 äußere Magnetpaare.

In Abbildung 5-89 sind eine fertig montierte Magnetkupplung, eine Rißzeichnung und eine zerlegte Magnetkupplung gezeigt. Weiterhin sind in der Rißzeichnung sowie in der Einzelteil-Darstellung einzelne Baugruppen durch Nummern gekennzeichnet.
In die Reaktorgrundplatte mit einem Durchmesser von 300 mm und einer Dicke von 33,5 mm wurden von oben die 29 Magnetkupplungseinheiten montiert. Die Rührwelle reicht durch die Reaktorgrundplatte. Von unten werden die 29 Reaktionsgefäße eingeschraubt.
Bei dem in Abbildung 5-89 mit 1 gekennzeichneten Bauteil handelt es sich um einen Staubschutz. Dieser schützt das mit 2 gekennzeichnete radiale Kugellager vor Staub und anderen Verunreinigungen. Das radiale Kugellager sorgt für eine gute Kraftübertragung und einen Ausgleich der mechanischen Kräfte, die über das Zahnradgetriebe wirken. Bei Bauteil 3 handelt es sich um eine Messingglocke samt Zahnrad. Hierüber sind alle 29 Magnetkupplungseinheiten untereinander verbunden und werden von einer Motoreinheit der Firma *AEG* (Typ *AMEB71FY4R3N1, 220 V, 2,2 A, 0,25 kW, 1420 min*$^{-1}$) angetrieben. Alle Zahnräder haben die gleiche Größe und gleiche Verzahnung. Dies sorgt für identische Rührgeschwindigkeiten, da alle Magnetkupplungen mit der gleichen Geschwindigkeit gedreht werden. Es ist sichergestellt, daß keine gleichlaufenden Zahnräder miteinander verzahnt sind, was zu einer Blockierung führen würde. Die Drehrichtungsänderungen wurden aber bei den einzelnen Rührern beachtet, die Steigung der Schraubverbindung ist den links- und rechtsdrehenden Kreuzbalkenrührern entsprechend angepaßt. Die Messingglocke ist mit dem äußeren Magnetpaar (11) durch eine Madenschraube verbunden. Bauteil 4 ist ein kommerzieller *SWAGELOK*-Einschrauber zur Verbindung der Magnetkupplung über Kapillaren zur Gasversorgung. Der Aufschrauber (5) ist zur Flüssigdosierung durch die Magnetkupplung geeignet. Der Aufschrauber wird auf das Bodenstück (9) geschraubt, wodurch das Kopfstück (6) fixiert wird. Auf der Außenseite des Aufschraubers (5) wird ein Nadellager (10) aufgesteckt, um möglichst wenig Reibung zwischen der Messingglocke und diesem Bauteil zu gewährleisten, wodurch die mechanische Belastung verringert wird. In Abbildung 5-90 ist die Flüssigdosierung skizziert. Eine Kanüle im Aufschrauber (5) ragt durch das Kopfstück (6) bis in die Welle (7) hinein. Am unteren Ende des Aufschraubers befindet sich um die Kanüle ein O-Ring, der gegen das Kopfstück gepreßt wird.

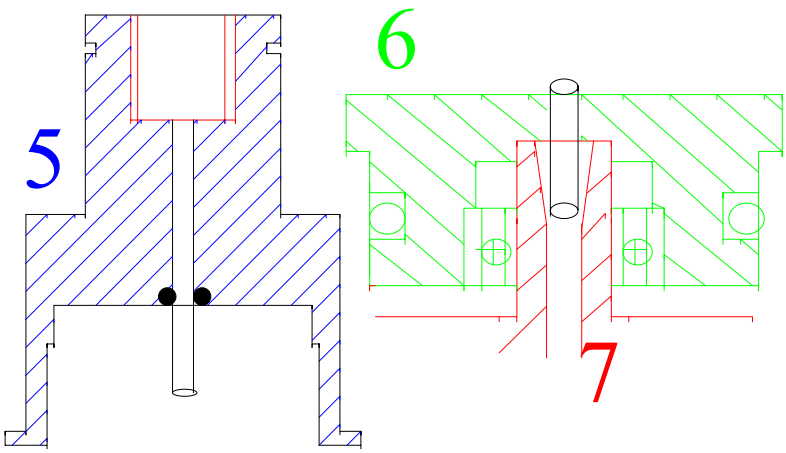


Abbildung 5-90: Detailskizze des Aufschraubers und des Kopfstückes.

Das Kopfstück (6) enthält ein Kugellager samt Wellendichtring. Das Kugellager dient zur Führung der Welle, die bis in das Kopfstück ragt. Bei der Dosierung von Flüssigkeiten können diese in den freien Raum zwischen Welle und Kopfstück gelangen. Der Wellendichtring dient zum Schutz des Kugellagers vor diesen Flüssigkeiten.

Die Welle (7) ist mit den inneren Magnetpaaren verbunden und hat am unteren Ende die Gasöffnung (8). Basierend auf den Erfahrungen des ersten Reaktormodells wurde die Gaszuführung bzw. Gasabführung oberhalb des Flüssigkeitslevels vorgesehen (siehe Kapitel 5.2.1.2). Am unteren Ende der Welle (7) befindet sich ein Rechts- bzw. ein Linksgewinde zum Wechsel des Rührers. Bei den Rührern handelt es sich um Kreuzbalkenrührer, die aus Teflon gefertigt sind. Es wurden aufschraubbare Rührer gewählt, um einerseits die Rührer zur Reinigung entfernen zu können und andererseits ein möglichst frei wählbares Rührerdesign zu gewährleisten. Im Vorgängermodell waren die Rührer nur nach vollständiger Zerlegung des Reaktors zu wechseln. Im neuen Reaktor können unterschiedliche Rührerdesigns, wie z.B. Propellerrührer, Turbinenrührer, Schrägblattrührer, etc. verwendet werden und die Materialien der jeweiligen Reaktion angepaßt werden.

Das Bodenstück (9) enthält zwei weitere Kugellager, um die Welle (7) zu führen und um die mechanische Belastung zu vermindern.

In Abbildung 5-91 ist der Bereich, der unter Reaktionsdruck steht, rot markiert. Weiterhin sind die drei Dichtungen (A-C) mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Das eingeschraubte Bodenstück wird mit einem O-Ring (A) gegen die Reaktorgrundplatte

und mit dem im Kopfstück befindlichen O-Ring (B) gedichtet. Das gesamte Innenvolumen samt Welle und innerem Magneten befindet sich unter Reaktionsdruck. Das Bodenstück (9) stellt dabei die Wände und den Boden und das Kopfstück (6) den Deckel eines Druckbehälters dar. Am Übergang vom Kopfstück zum Aufschrauber befindet sich eine weitere O-Ring-Dichtung (C). Der Druck liegt weiterhin in der Bohrung des Aufschraubers zum *SWAGLOK*-Einschrauber (4) und an den angeschlossenen Kapillaren an.

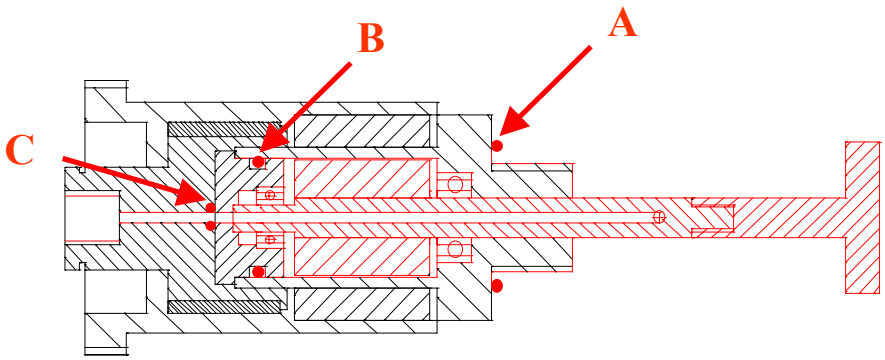


Abbildung 5-91: Schematische Zeichnung mit Details des Dichtungskonzepts. Der Bereich, der sich unter Reaktionsdruck befindet, ist rot markiert.

Heiz- und Kühlsysteme

Bei den ersten Versuchsreihen wurde festgestellt, daß sich der Reaktor aufgrund der mechanischen Belastung des Rührwerks bei Betriebszeiten von vier oder mehr Stunden auf bis zu 75 °C erwärmte. Dies bedeutete, daß sich auch die Katalysatoraufnahmen mit der Zeit erwärmten und somit keine sichere Temperaturkontrolle gewährleistet werden konnte.

Zeit [min]	Temperatur [°C]
0	27
13	29
42	38
94	46
130	49
782	75

Tabelle 5-4: Gemessene Temperatur der Katalysatoraufnahme 29 nach unterschiedlichen Rührzeiten.

In Tabelle 5-4 sind die Temperaturen einer Katalysatoraufnahme (Position 29), in Abhängigkeit von der Rührzeit gegenübergestellt. Wie aus Tabelle 5-4 ersichtlich ist, erhöhte sich die Temperatur des Reaktionsgefäßes schon nach 42 min um 11 °C. Daher war es nicht möglich, katalytische Tests unter isothermen Bedingungen durchzuführen. Aus diesem Grunde wurde ein Kühlmantel konstruiert, der mittels Hebebühne unter das Rührwerk gehoben wird. Die Katalysatoraufnahmen werden von Wasser als Kühlmedium umflossen. Die Temperaturregelung geschieht mit Hilfe eines Kryostaten der Firma *PETER HUBER KÄLTEMASCHINEN GMBH*, Modell *MINISTAT*. Diese Kühlung wird für den Bereich zwischen 25 und 75 °C verwendet. Wird eine Reaktionstemperatur oberhalb 75 °C benötigt, wird an Stelle des Kühlbads ein externes Heizsystem unter den Reaktor angebracht, gegebenenfalls muß das Kühlmedium gewechselt werden. Das Heizsystem besteht aus einer Heizplatte. Der Wärmeübertrag geschieht mittels Wärmestrahlung. Dieses System wurde im Rahmen dieser Arbeit zwar fertiggestellt, aber noch nicht erprobt.

Reaktionsgefäße

Die Reaktionsgefäße bestehen aus V4A-Edelstahl (1.4571) mit einer Gesamthöhe von 75 mm, einem Aussendurchmesser von 33 mm, einer Innenhöhe von 60 mm und einem Innendurchmesser von 25 mm. Dies ergibt ein Maximalvolumen von 29,4 cm^3.

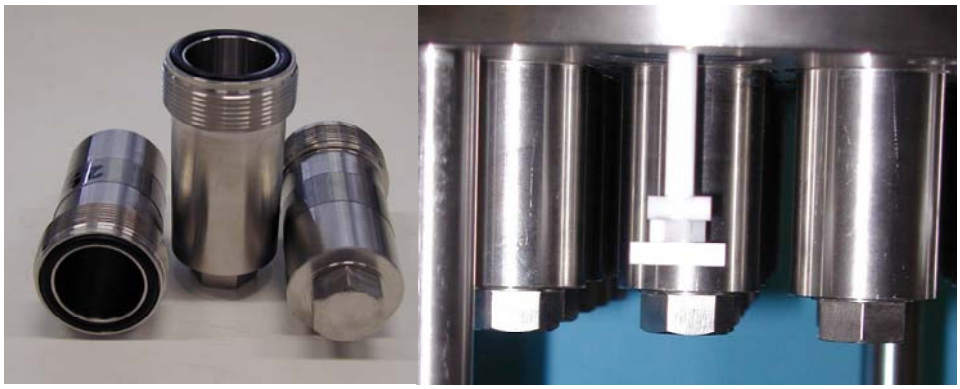
a)  **b)**

Abbildung 5-92: Fotografie von a) 3 Reaktionsgefäßen und b) Detail eines Kreuzbalkenrührers aus Teflon und eingeschraubte Reaktionsgefäße.

Die Reaktionsgefäße werden in die Unterseite der Reaktorgrundplatte eingeschraubt und sind mit O-Ringen gedichtet, die am oberen Rand der Reaktionsgefäße eingearbeitet sind. Das Gewinde muß wegen der erhöhten Temperatur mit Heißschraubpaste (Firma *GLEITMOLYBDÄN SCHMIERSTOFFE GMBH*, Typ

GLEITMO165) geschmiert werden, da sonst die Gefahr des Blockierens besteht. Am unteren Ende der Reaktionsgefäße befinden sich 19 mm Schraubenköpfe zum Anziehen und Lösen der Reaktionsgefäße.

Gasversorgung

Die Gasversorgung für alle 29 Reaktionsgefäße geschieht über eine Gasverteilung. Diese besteht aus einem Edelstahlrohr, an dem insgesamt 32 *SWAGELOK*-Einschrauber montiert sind. An die gemeinsame Gasverteilung sind folgende Gaseinlässe und Gasauslässe angeschlossen: eine Druckleitung für die Wasserstoffversorgung, eine Argonleitung sowie eine Abgasleitung zum Entspannen.

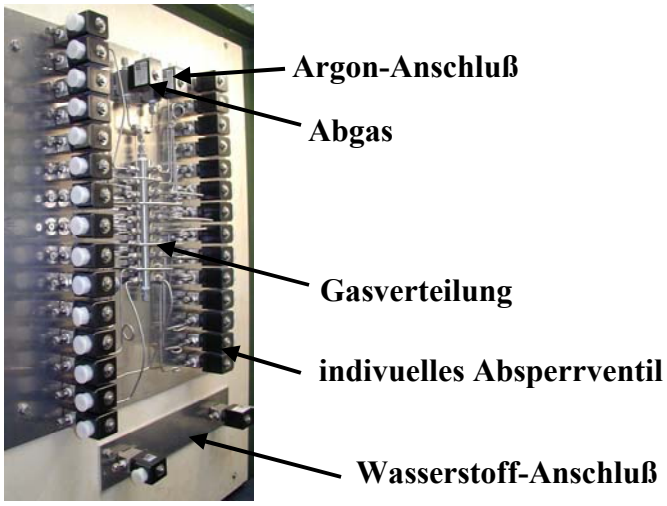


Abbildung 5-93: Fotografie der gemeinsamen Gasverteilung und der Magnetventile.

Zur Wasserstoffversorgung ist die Gasverteilung an eine Wasserstoffdruckflasche angeschlossen. Der Druck wird mittels Druckminderer auf den gewünschten Reaktionsdruck eingestellt. Die Argonleitung dient dazu, den Teststand mit Inertgas zu spülen. Die Argonleitung hat einen Druck von 1,5 bar. In der Abgasleitung ist ein *SWAGELOK*-Feinregelventil als einstellbare Restriktion eingebaut.

Jede Katalysatoraufnahme sowie jeder Gaseinlaß und Gasauslaß ist mit einem eigenen Magnetventil der Firma *GSR* (Typ *A5231/0604/.012*, Druck 0-120 bar, 24 V, 18,5 W) versehen. Damit ist jede Katalysatoraufnahme von den anderen Katalysatoraufnahmen isoliert. Die Magnetventile sind über 3 mm Stahlkapillaren mit dem entsprechenden *SWAGELOK*-Einschrauber (4) der Magnetkupplung verbunden. Um für alle

Katalysatoraufnahmen das gleiche Volumen zu realisieren, weist jede der 29 Stahlkapillaren eine Länge von 1420 mm auf. Der Reaktor besitzt 29 abgeschlossene Reaktionsräume, die an eine gemeinsame Gasversorgung angeschlossen sind. Es wird somit eine Kreuzkontamination von Produkten, Edukten und Lösungsmittel durch die Gasphase verhindert.

Bei der Verwendung der Magnetventile trat allerdings ein Problem auf. Die Magnetventile haben eine Druck- (P) und eine Atmosphärenseite (A). Liegt auf der Druckseite nicht derselbe Druck wie auf der Atmosphärenseite an, so schließt das 2/2-Wege-Ventil nicht korrekt. Im konkreten Fall liegt die Druckseite auf der Seite der Gasverteilung und die Atmosphärenseite in Richtung der Katalysatoraufnahme. Liegt nun ein größerer Druck auf der Katalysatoraufnahme als auf der Gasverteilung an, so nivelliert sich der Druck. Deshalb darf der Druck nach dem Aufpressen des Wasserstoffs in der gemeinsamen Gasverteilung nicht vermindert werden und muß immer größer sein als in den einzelnen Katalysatoraufnahmen. Die Druckverminderung darf erst am Ende der Reaktionszeit erfolgen. Die Druckverminderung oder Entspannung der gemeinsamen Gasversorgung zum Beispiel zum Einstellen von unterschiedlichen Reaktionsdrücken in unterschiedlichen Katalysatoraufnahmen, zum Entspannen von einzelnen Katalysatoraufnahmen für unterschiedliche Reaktionszeiten oder zum Wechsel des Reaktionsgases ist nicht möglich. Würde der Reaktionsdruck auf der gemeinsamen Gasverteilung vorher entspannt, so würde auch der Druck auf allen 29 Katalysatoraufnahmen trotz geschlossenem 2/2-Wege-Magnetventils entspannt werden. Dieses Problem wird durch zwei gegeneinander geschaltete Magnetventile mit der Kombination (Katalysatoraufnahme P-A; A-P Gasverteilung) behoben. Diese zwei Magnetventile werden als eine Einheit simultan geschaltet. Die Wasserstoffzuleitung wurde bereits zu Beginn mit zwei Magnetventilen, die gegeneinander geschaltet sind, ausgestattet. Bei der Argonversorgung und beim Abgas ist diese Kombination nicht notwendig.

5.2.2.2 Stofftransportlimitierung bei Hydrierungen in Flüssigphasen

Wie schon in Kapitel 5.2.1.4 beschrieben, wurden auch im neuen Reaktor die Grenzen der Stofftransportlimitierung beim Durchtritt des Wasserstoffs durch die flüssigkeitsseitigen Grenzfilme um die Blase und das Katalysatorkorn bestimmt. Beim verwendeten Katalysator handelt es sich um einen kommerziellen Katalysator der Firma *ALDRICH*. Er ist ein mit 5 Gew % Platin dotierter Katalysator auf Aktivkohlebasis. Es handelt sich dabei, um einen relativ aktiven und unselektiven Katalysator. Desweiteren wurden auch Versuchsreihen mit 5 Gew % Palladium auf Aktivkohlebasis durchgeführt. Palladium auf Aktivkohle ist ein hochaktiver und unselektiver Katalysator. Die Reaktionszeiten liegen in diesem Falle unter einer Minute, und man kann bei längeren Zeiten keine Aussage über die Stofftransportlimitierungen treffen. Ist im allgemeinen ein aktiver Katalysator nicht durch Stofftransport limitiert, ist dies bei weniger aktiven Katalysatoren ebenfalls nicht der Fall.

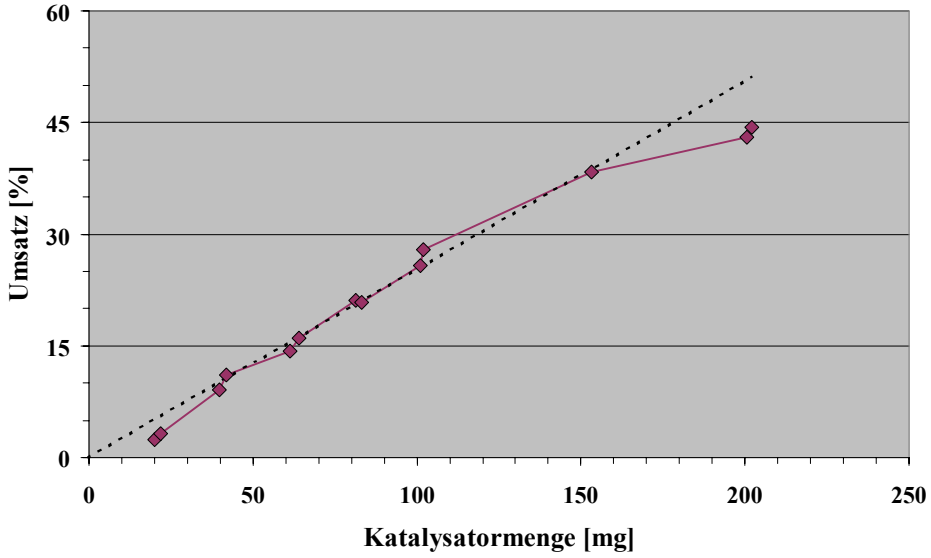


Abbildung 5-94: Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 1,5 h, keine isothermen Bedingungen).

Wie Abbildung 5-94 zeigt, kann man eine Stofftransportlimitierung bis zu 150 mg Katalysator ausschließen, da eine proportionale Steigerung des Umsatzes bei erhöhter Katalysatormenge ermittelt wurde. Allerdings liegt nicht immer genau eine Verdoppelung des Umsatzes bei doppelter Katalysatormenge vor. Diese Fehler liegen jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeiten der gaschromatographischen Analyse und der

Einwaage des Katalysators. Weiterhin kann man einen ersten Eindruck über die Reproduzierbarkeit der katalytischen Tests erhalten. Die Werte der Umsätze bei ungefähr gleichen Katalysatoreinwaagen liegen sehr nah beieinander. Ab einer Einwaage von 150 mg Katalysator scheint die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen jedoch stofftransportlimitiert zu sein. Um sicherzugehen, daß eine Stofftransportlimitierung auszuschließen ist, wurde im Falle der platinbasierenden Systeme bei den meisten Untersuchungen nur 100 mg Katalysator verwendet.

Die Bestimmung der Stofftransportlimitierungen im Fall der Pd/C-Katalysatoren stellt sich ein wenig schwieriger dar. Der Grund dafür liegt in der sehr schnellen Reaktion. Unter Standardbedingungen (25 bar Wasserstoff, Raumtemperatur, 1000 µL Crotonaldehyd in 10000 µl Methanol) war die Reaktion schon nach einer Minute beendet. Der Umsatz betrug nahezu 100 %, zusammengesetzt aus Butyraldehyd und dessen Acetalen (siehe Abbildung 2-1). Aus diesem Grunde wurde für die Bestimmung der Stofftransportlimitierung im Falle der auf Palladium basierenden Systeme eine Reaktionszeit von 30 Sekunden gewählt.

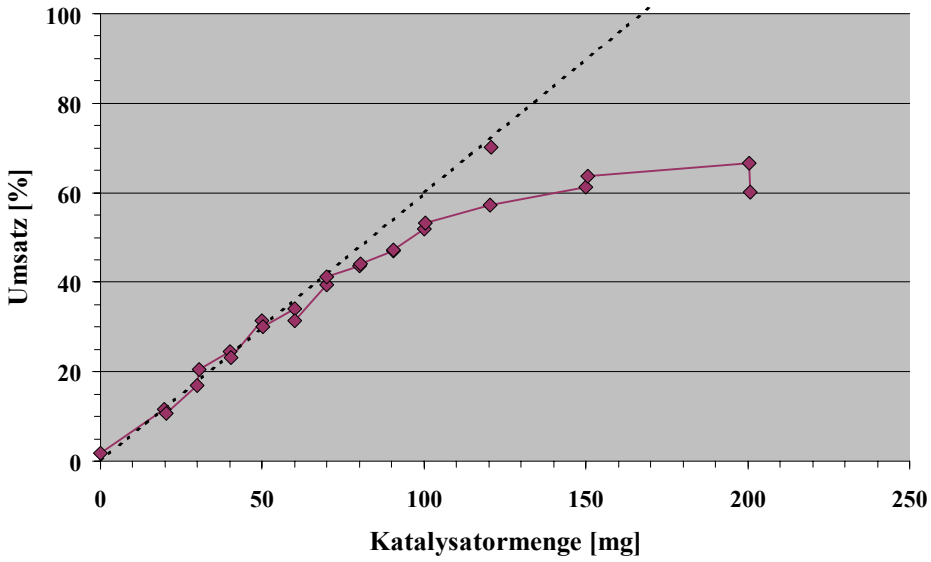


Abbildung 5-95: Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Palladium auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 0,5 min).

Wie Abbildung 5-95 zeigt, ist eine Stofftransportlimitierung bis 70 mg Katalysator auszuschließen, da eine proportionale Steigerung des Umsatzes bei erhöhter Katalysatormenge ermittelt wurde. Allerdings liegt wiederum nicht genau eine Verdoppelung des Umsatzes bei doppelter Katalysatormenge vor. Diese Abweichungen

liegen wie oben wiederum im Rahmen der Meßungenauigkeiten der Katalysatoreinwaage und der gaschromatographischen Analyse. Weiterhin könnte man nach der Optimierung der Rührergeometrie und Rührgeschwindigkeiten noch zu höheren Einwaagen von Katalysator kommen. Für diese Tatsache spricht einer der beiden Meßpunkte bei einer Einwaage von 120 mg. Dieser Meßpunkt liegt nahe der theoretischen Geraden (gestrichelte Linie) für doppelten Umsatz bei doppelter Einwaage von Katalysator. Der Meßpunkt wird im vorliegenden Falle als Ausreißer in dieser Meßreihe angesehen, da die umliegenden Meßpunkte für eine Stofftransportlimitierung sprechen. Ab einer Einwaage von 70 mg Katalysator scheint die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen jedoch stofftransportlimitiert zu sein. Um sicherzugehen, daß eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann, sollte bei den Untersuchungen im Falle der palladiumbasierenden Systeme nur 50 mg Katalysator verwendet werden.

Im Falle der hochaktiven Pd/C-Katalysatoren ist das System in der Lage innerhalb einer Minute genügend Wasserstoff für den vollständigen Umsatz von Crotonaldehyd zu liefern. Im Gegensatz dazu sind die aktiven Pt/C-Katalysatoren bei einer Reaktionszeit von 90 min und einer Katalysatoreinwaage von oberhalb 200 mg scheinbar stofftransportlimiert. Da eine echte Stofftransportlimitierung nicht vorliegen kann, muß eine andere Ursache für das Erreichen eines Plateaus in der Umsatz/Katalysatormenge Auftragung vorliegen. Um dieses Problem näher zu untersuchen, wurden am Ende dieser Arbeit weitere Untersuchungen zur Stofftransportlimitierung mit dem Pt/C-Katalysatorsystem und geringeren Reaktionszeiten von einer und 15 Minuten durchgeführt.

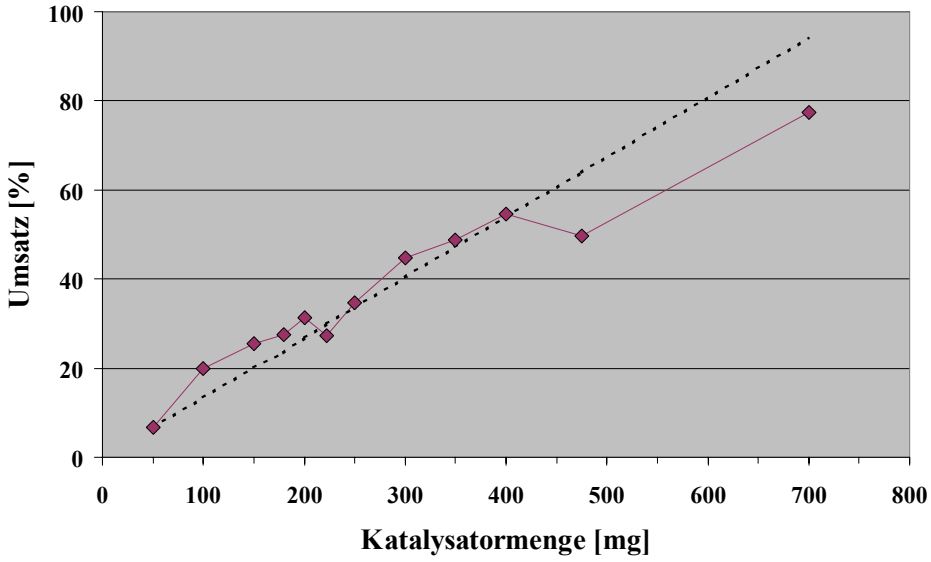


Abbildung 5-96: Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 15 min, keine isothermen Bedingungen).

Wie Abbildung 5-96 zeigt, erhält man im Rahmen der Meßgenauigkeiten der gaschromatographischen Analyse und der Einwaage des Katalysators eine Verdoppelung des Umsatzes bei Verdoppelung der eingesetzten Katalysatormenge. Eine Stofftransportlimitierung kann bei einer Reaktionszeit von 15 Minuten und einer Einwaage von bis zu 400 mg Katalysator ausgeschlossen werden, da eine proportionale Steigerung des Umsatzes bei erhöhter Katalysatormenge ermittelt wurde.

Allerdings zeigt ein Vergleich der erhaltenen Umsätze nach verschieden langen Reaktionszeiten bei gleicher Katalysatoreinwaage keinen proportionalen Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsatz, der für geringe Umsätze näherungsweise erwartet wird. Bei einer Katalysatoreinwaage von 50 mg erhält man für eine Reaktionszeit von 1 min einen Umsatz von ca. 3,5 %, bei der 15fachen Reaktionszeit (15 min) einen Umsatz von ca. 6,7 % und nach einer Reaktionszeit von 90 min nur einen Umsatz von 12,3 %. Aus diesem Grunde wurden weitere Untersuchungen zur Vermischung der Flüssigphase und der Verteilung des Feststoffes (Katalysator) in der Lösung durchgeführt.

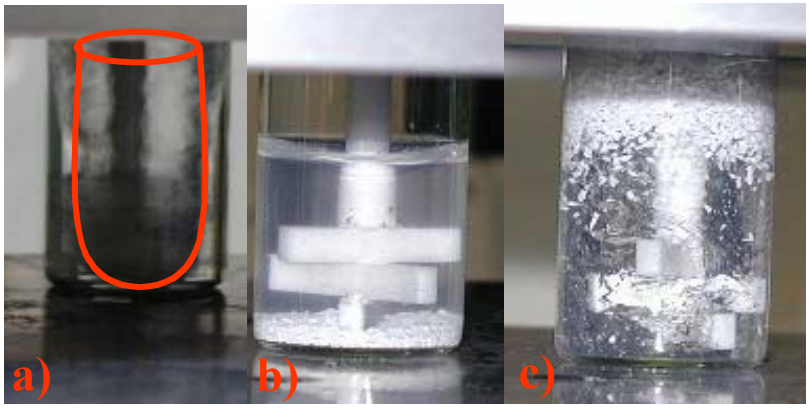


Abbildung 5-97: a) Fotografie der Verteilung der reinen Flüssigphase während der Rührung, die Grenzfläche zwischen Gas/Flüssigkeit wird durch die Linie verdeutlicht, b) Fotografie der Verteilung der Flüssigphase und MgO (Splitfraktion, 500 - 1000 µm) und c) Fotografie der Verteilung der Flüssigphase und des MgO (Splitfraktion, 500 - 1000 µm) bei Rührung.

Wie Abbildung 5-97a zeigt, befindet sich die Grenzschicht zwischen Gas und Flüssigkeit nah an der Wand des Reaktionsgefäßes. Die Flüssigkeit wird durch die zu hohe Rührgeschwindigkeit und die Wahl eines Kreuzbalkenrührers mit überwiegender tangentialer Strömungsrichtung gegen die Reaktionsgefäßwand gepreßt. Abbildung 5-97b zeigt ein Reaktionsgefäß und 150 mg von MgO mit einer Splitfraktion von 500 bis 1000 µm in 11 ml Flüssigphase. Bei Stillstand des Rührers sedimentiert der Katalysator am Boden des Reaktionsgefäßes. Abbildung 5-97c zeigt die Verteilung der Flüssigphase und die Verteilung des MgO-Splitmaterials während der Rührung. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, befindet sich das MgO als Katalysatormaterial fast ausschließlich in der oberen Hälfte des Reaktionsgefäßes und wird gegen die Reaktionsgefäßwand gepreßt. Analoge Versuche mit Pt/C-Katalysatoren scheiterten, da sich eine schwarze Suspension bildete, die eine visuelle Betrachtung der Verteilung des Katalysators in der Flüssigphase während des Rührens und bei Stillstand nicht erlaubte. Die Verteilung des MgO-Materials in der Flüssigphase kann aber als Modell herangezogen werden und bietet einen Erklärungsansatz für die scheinbare Stofftransportlimitierung und die nicht proportionale Änderung des Umsatzes bei proportionaler Änderung der Reaktionszeit.

Der Feststoff (Katalysator) befindet sich aufgrund der zu hohen Rührgeschwindigkeiten, die momentan noch nicht geregelt werden können und der Kreuzbalkenrührer mit überwiegender tangentialer Strömungsrichtung nur in der oberen Hälfte des Reaktionsgefäßes und wird dort gegen die Reaktionsgefäßwand gedrückt.

Die lokale Konzentration an Katalysator ist so groß, daß die Konzentration an Wasserstoff in der flüssigen Phase zu gering ist und eine "lokale" Stofftransportlimitierung auftritt. Dieser Effekt hat bei hohen Katalysatorkonzentrationen und langen Reaktionszeiten einen größeren Einfluß im Vergleich zu kurzen Reaktionszeiten und wenig Katalysator.
Je mehr Katalysator vorhanden ist, desto größer ist die Konzentration an Katalysator im gleichen Raum, daraus resultiert auch ein höherer Wasserstoffverbrauch, der dann durch den Stoffübergang des Gases in die Flüssigphase limitiert ist. Zudem kann es mit zunehmender Zeit zu Katalysatorablagerungen im oberen Teil der Reaktionsgefäße kommen, so daß im Laufe der Reaktion mehr und mehr Katalysator dem Reaktionssystem entzogen wird.
In der Induktionsphase und der Schlußphase des Rührens, bei der sich das Verteilungsprofil des Feststoffes und der Flüssigphase noch nicht vollständig gebildet hat oder nicht mehr gilt, somit eine Suspendierung des Feststoffes vorliegt, liegt keine "lokale" Stofftransportlimitierung vor. Je geringer die Rührzeiten sind, desto geringer ist der Einfluß der "lokalen" Stofftransportlimitierung bezogen auf die Gesamtreaktionszeit.
Dieses Problem, die nicht ausreichende Suspendierung des Feststoffes (Katalysators) in der Flüssigphase, wird durch geringere Rührgeschwindigkeiten mittels Geschwindigkeitsregelung des Antriebsmotors und den Wechsel der Kreuzbalkenrührer durch geeignete Rührer gelöst. Es wird der Einsatz von Turbinenrührer zwecks besserem Gaseintrag in die Flüssigphase erwogen. Nach Modifikation des Teststandes müssen neue Untersuchungen zur Bestimmung der Grenzen der Stofftransportlimitierung durchgeführt werden.

5.2.2.3 Unabhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatoraufnahme

Um einen Einfluß der einzelnen Katalysatoraufnahme auf den katalytischen Umsatz auszuschließen, wurde in jede Position der Katalysatoraufnahme jeweils die gleiche Menge Katalysator eines kommerziellen Produktes (100 mg 5 Gew % Pt auf Aktivkohle der Firma *ALDRICH*) eingewogen.

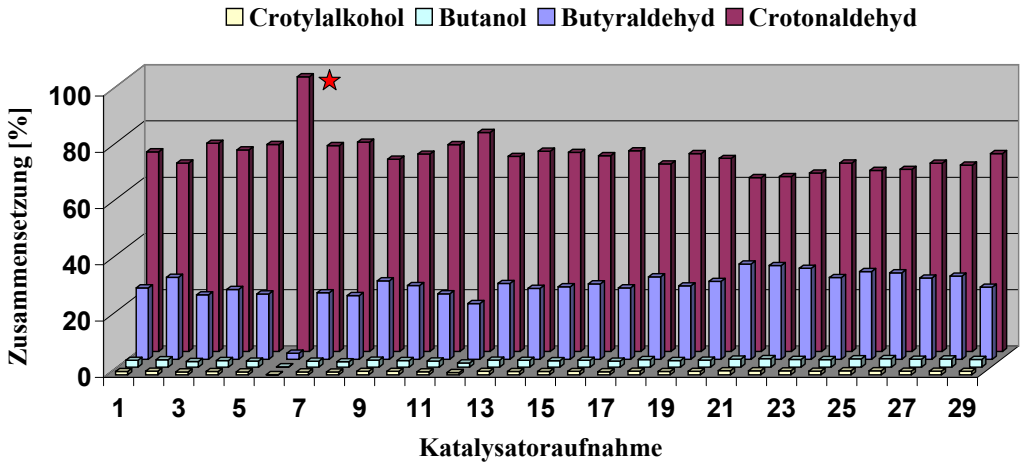


Abbildung 5-98: Paralleler Test von 29 identischen Pt/Aktivkohle Katalysatoren, keine isothermen Bedingungen, Zusammensetzung der Reaktionslösung nach dem katalytischen Test laut GC-Analyse. Die mit ★ gekennzeichnete Katalysatoraufnahme 6 wurde ohne Rührer betrieben.

In Abbildung 5-98 ist die Zusammensetzung der Reaktionslösung nach dem katalytischen Test in Abhängigkeit von der Katalysatoraufnahme gezeigt. Man kann keinen signifikanten Unterschied in den Umsätzen der Katalysatoren in den einzelnen Katalysatoraufnahmen erkennen. Der Mittelwert des Umsatzes (Summe der Anteile von Crotylalkohol, Butyraldehyd und Butanol) aller 28 Katalysatoren, Katalysatoraufnahme 6 (★) wurde nicht berücksichtigt, beträgt 31,0 % mit einer Standardabweichung von ± 3,9 %, entsprechend einem relativen Fehler von ± 12,8 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 22,1 % in Katalysatoraufnahme 12 und der maximale Wert des katalytischen Umsatzes in Katalysatoraufnahme 21 38,2 %. Die Abweichungen der Umsätze bei Verwendung des gleichen Katalysators beruhen auf dem Meßfehler der gaschromatographischen Analyse, auf unterschiedlichen Verunreinigungen in den Katalysatoraufnahmen und auf Einwaagefehlern. Die Verunreinigungen tragen nicht unerheblich zu den Unterschieden im Umsatz bei. In vorangegangen Tests zur Bestimmung der Stofftransportlimitierungen befanden sich auf den Katalysatoraufnahmen 1-14 nur auf Platin basierende Katalysatoren und auf Katalysatoraufnahmen 16-29 nur auf Palladium basierende Katalysatoren. Wenn man diese beiden Bereiche getrennt betrachtet, so erhält man andere Ergebnisse. Der Mittelwert des Umsatzes aller Katalysatoren von Position 1-14 beträgt 28,1 % mit einer Standardabweichung von ± 2,9 %, entsprechend einem relativen Fehler von ± 10,3 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 22,1 % in Katalysatoraufnahme

12 und der maximale Wert in Katalysatoraufnahme 2 33,0 %. Der Wert des katalytischen Umsatzes in der nicht verunreinigten Katalysatoraufnahme 15 beträgt 29,2 %. Katalysatoraufnahme 15 war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit Katalysatormaterial gefüllt worden. Die Umsätze der Katalysatoren auf den Katalysatoraufnahmen 16-29 sind höher. Dies wird aufgrund der hochaktiven Verunreinigungen durch Palladium-Katalysatoren auch erwartet. Der Mittelwert des Umsatzes aller Katalysatoren von Katalysatoraufnahmen 16-29 beträgt 33,3 % mit einer Standardabweichung von ± 3,1 % entsprechend einem relativen Fehler von ± 9,3 %. Der minimale Wert des katalytischen Umsatzes beträgt 28,7 % in Katalysatoraufnahme 17, der maximale Wert des katalytischen Umsatzes in Position 21 38,2 %.
Die Unabhängigkeit des Umsatzes des katalytischen Tests von der Katalysatoraufnahme ist gut, der Umsatz weist einen relativen Fehler von 13 % auf. Die Reproduzierbarkeit kann wahrscheinlich durch eine gründliche Reinigung der Rührer und Reaktionsgefäße noch verbessert werden. Die Reinigung ist durch den einfachen Wechsel der Rührer im Gegensatz zum Vorgängermodell stark vereinfacht. Alle Teile, die mit Katalysatormaterial und Reaktionslösung in Kontakt kommen, können einfach gespült und gereinigt werden.

5.2.2.4 Zusammenfassung

Basierend auf den Erfahrungen mit der ersten Generation von Parallel-Druckautoklaven wurde ein neuer 29facher Reaktor mit einzelnen selbstgefertigten Magnetkupplungen im Rahmen dieser Arbeit konstruiert. Die Magnetkupplungen sollen die Dosierung von Flüssigkeiten durch die Magnetkupplung erlauben. Der Reaktor weist einen Arbeitsbereich von 1 bis zu 200 bar und eine maximale Arbeitstemperatur von 200 °C auf. Eine Temperaturkontrolle wird durch die Verwendung eines Kühlbades, dessen Temperatur durch einen Kryostaten geregelt wird, oder durch eine externe Heizung gewährleistet. Der momentan mögliche Druck ist durch die Wahl der Magnetventile auf 120 bar limitiert. Der Teststand konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend getestet und evaluiert werden. Jedoch zeigte sich bis zu diesem Zeitpunkt, daß eine Reihe der Probleme und Limitierungen des Vorgängermodells bereits gelöst sind. Das Problem der Kreuzkontaminiation wurde durch Verwendung von 29 Magnetventilen

vermieden. Der Reaktor besitzt 29 abgeschlossene Reaktionsräume und keinen gemeinsamen Gasraum. Jeder abgeschlossene Reaktionsraum, der an eine gemeinsame Gasversorgung angeschlossen ist, kann nun unabhängig von den anderen Katalysatoraufnahmen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Reaktionsdrücken betrieben werden. Nach dem Einbau der zweiten Magnetventile können die Reaktionszeiten in einem Test auch variiert werden, indem der Reaktionsdruck durch Öffnen der entsprechenden Magnetventile automatisiert entspannt wird.

Im Gegensatz zum Vorgängermodell wurde auch das Wechseln und Austauschen von unterschiedlichen Rührern möglich. Die Rührer lassen sich durch Abschrauben leicht entfernen, somit ist die Reinigung vereinfacht.

Das Erreichen eines Plateaus in der Umsatz-Katalysatormenge Auftragung im Falle der Pt/C- Katalysatoren deuten auf eine andere Ursache als Stofftransportlimitierungen hin. Das Plateau wird auf die nicht ausreichende Suspendierung des Feststoffes (Katalysators) in der Flüssigphase zurückgeführt, da zu hohe Rührgeschwindigkeiten und nicht optimierte Rührergeometrien verwendet wurden. Diese Limitierung wird in naher Zukunft durch die Regelung der Rührgeschwindigkeiten und die Optimierung der Rührergeometrie behoben sein. Nach Modifikation des Teststandes müssen neue Untersuchungen zur Bestimmung der Grenzen der Stofftransportlimitierung durchgeführt werden.

Weiterhin ist die Möglichkeit vorgesehen, sequentiell online die Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung des Gasverbrauchs zu verfolgen. Somit ist eine schnelle Aussage über die Kinetik des katalytischen Versuchs möglich und um den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu beobachten.

In ersten Versuchen zur Unabhängigkeit des Umsatzes des katalytischen Tests von der Katalysatoraufnahme wurde ein relativer Fehler von 12 % festgestellt. Dieser Fehler wird wahrscheinlich durch eine gründlichere Reinigung der Rührer und der Reaktionsgefäße noch minimiert werden.

Der Reaktor wird in unser Arbeitsgruppe von Herrn Dr. A. Taguchi weiter evaluiert und modifiziert. Auf Grund der hier vorgestellten Untersuchungen kann aber bereits festgestellt werden, daß der Reaktor im normalen Laborbetrieb ohne Einbußen in der Qualität der katalytischen Daten eingesetzt werden kann und die Testung der Katalysatoren um den Faktor 29 beschleunigt.

5.2.3 Literatur

[1] S. Thomson, C. Hoffmann, S. Ruthe, H.-W. Schmidt, F. Schüth, *Appl. Catal. A: Gen.* **220**, 253 (2001).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Verfahren zur parallelen Herstellung und Testung von Katalysatoren untersucht. Insbesondere stand die Methodenentwicklung für die Herstellung und Ausprüfung sowie die apparative Realisierung von drei Gasphasenreaktoren und zwei diskontinuierlichen Suspensionsreaktoren und deren Funktionsprüfung im Mittelpunkt. Die parallele Testung wurde an drei unterschiedlichen Reaktionssystemen untersucht.
Bei den Reaktionssystemen handelte es sich um zwei Gasphasenreaktionen, die Oxidation von Kohlenmonoxid und die Oxidation von Methan, sowie um eine Flüssigphasenreaktion, die Hydrierung von Crotonaldehyd.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Präparationsschritte zur parallelen Darstellung von Katalysatoren untersucht, die für eine parallele Testung vorgesehen waren.

Syntheseverfahren für Katalysatoren mittels Tränkimprägnierung, Fällung, Auffällung und Cofällung wurden auf die automatisierte Synthese mittels Pipettierroboter übertragen. Dabei stand im Vordergrund, die automatisierte Synthese möglichst an die konventionellen Präparationen angelehnt zu realisieren.

Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Präparation von Katalysatoren ergaben bei erneuter Präparation der Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse. Dies wurde für die unterschiedlichen Syntheserouten (Tränkimprägnierung, Fällung und Cofällung) festgestellt. Auch eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der katalytischen Tests von konventionell und automatisiert hergestellten Katalysatoren wurde festgestellt. Die Reproduzierbarkeit der Präparationsschritte und die Vergleichbarkeit mit konventionellen Verfahren ist somit gegeben.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand der Aufbau zweier paralleler Teststände und dreier Reaktoren, die die simultane Testung von Katalysatoren in Gasphasenreaktionen ermöglichen. Die Bedingungen der Testreaktion wie Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit, etc. können in dem Testreaktor innerhalb vorgegebener Grenzen variiert werden, wie dies auch bei konventionellen Testverfahren üblich ist.
Die Untersuchungen am 16fach Reaktor haben grundsätzlich gezeigt, daß es möglich ist, in Parallelreaktoren belastbare katalytische Daten zu erzeugen. Probleme bei der

Temperaturverteilung, der Homogenität der Gasverteilung und beim Übersprechen zwischen Kanälen konnten zufriedenstellend gelöst werden. Vergleiche mit konventionellen Reaktoren zeigten, daß keine nennenswerten Abweichungen zwischen den Ergebnissen bestehen, die in diesen und in Parallelreaktoren erhalten wurden.
Das grundsätzliche Reaktorkonzept konnte auch erfolgreich zur höheren Integration genutzt werden. In einem 49fach Parallelreaktor wurden ebenfalls Daten in vergleichbarer Qualität wie am konventionellen Einzelrohr erhalten. Die maximale Reaktionstemperatur ist auf 550 °C limitiert. Einige Schwachpunkte des Reaktordesigns wurden in einer für Hochdruck (65 bar bei 250 °C) geeigneten Version verbessert. Es wurden größere Dimensionen gewählt, die für eine bessere Temperaturhomogenität sorgten und eine thermische Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen unterdrücken sollten. Außerdem wurde eine zusätzliche vierte Heizzone integriert. Auch die Heizung wurde durch die Nutzung von Heizleitern mit kalten Enden optimiert. Die Reproduzierbarkeit der katalytischen Versuche war in verschiedenen Versuchen besser als 5 %. Im Einzelrohr wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, so daß die Tauglichkeit auch dieses Reaktors nachgewiesen war.
Als problematisch erwies sich die Wahl der Dichtungsmaterialien, da unter den oxidierenden Bedingungen und bei den hohen Temperaturen (> 400 °C) nur wenige Materialien zu Verfügung stehen. Die benutzten Graphitdichtungen hatten nur eine begrenzte Lebensdauer, außerdem war nicht in allen Fällen eine optimale Dichtung möglich. Dies führte zu einem Auftreten von Randgängigkeit, woraus ein größerer Fehlerbereich resultiert. Dieser ist proportional zum Umsatz und beträgt ungefähr 10 % bei Totalumsatz.
Ein weiteres Problem stellt die thermische Belastung des Reaktors dar. Der verwendete Edelstahl zeigte nach längerem Hochtemperatureinsatz eine katalytische Leeraktivität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine Modifizierung durch Auskleidung mit Quarzrohren und Inertisierung des Reaktors verzichtet.
Trotz dieser Probleme, die zudem lösbar scheinen, ist mit der entwickelten und validierten Technologie eine Beschleunigung der katalytischen Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren für Gasphasenreaktionen um etwa den Faktor 50 möglich.

Für die Reaktoren der zweiten Generation wurde eine Multiportventil-Technologie entwickelt, die den kommerziell erhältlichen Systemen hinsichtlich des

Reaktionsdrucks überlegen ist. Die zweite Generation des Multiportventils funktionierte bis zu einem Druck von 65 bar und könnte ebenso für 100 bar Reaktionsdruck modifiziert werden, was in einem neuen Multiportventil realisiert werden wird. Außerdem sind die Ventile thermisch bis 180 °C belastbar.

Am Ende dieser Arbeit wurde auf die Erfahrungen aufbauend, mit der Neukonstruktion eines parallelen 50fach Gasphasenreaktors begonnen. Der Reaktor soll den Betrieb über einen großen Bereich von Reaktionsparametern ermöglichen. Als Kennzahlen wurden eine maximale Reaktortemperatur von 1000 °C und ein maximaler Reaktionsdruck von 100 bar festgelegt.

Im Vergleich zum bestehenden Reaktorkonzept wurde insbesondere das Dichtungskonzept und das Heizungskonzept stark modifiziert. Die Probleme mit der Leeraktivität wurden von vornherein durch Verwendung von Quarzglas oder von passiviertem Edelstahl vermieden. Das Reaktionsgas wird in heißen Bereichen ($T > 200$ °C) nicht mehr mit Edelstahl in Kontakt kommen können. Durch das neue Heizungskonzept wird eine homogenere Temperaturverteilung erwartet und die thermische Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen sollte ausgeschlossen sein. Die Wahl der Dichtungsmaterialien wird keine Rolle mehr spielen, da die Orte, an denen Dichtungen benötigt werden, sich an kalten Stellen befinden. Dadurch wird das Problem der Randgängigkeit behoben sein.

Als zusätzliche Ausstattung wird ein spezielles Ventil vor dem Reaktor eingebaut sein, das zwei Besonderheiten aufweisen wird. Implementiert wird ein Massendurchflußregler sein, der die Aufgabe der Feinregulierung des Gasstroms auf das Analysengerät übernehmen wird, so daß diese Regelung unabhängig vom katalytischen Umsatz sein wird. Dies garantiert exakte Werte der Raumgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Messung. Außerdem wird das Ventil eine zeitlich versetzte Zuschaltung einzelner Kanäle ermöglichen, so daß alle Katalysatoren bei identischen Zeiten vermessen werden, wenn sequentielle Analysenmethoden benutzt werden. Die bedeutet, daß ein direkter Vergleich unterschiedlicher Katalysatoren ohne Berücksichtigung der Aktivierungs-/Deaktivierungs-Problematik vorgenommen werden könnte.

Die Nutzung des neuen 50fachen Reaktors sollte die bestehenden Limitierungen hinsichtlich Reaktionstemperatur und der daraus resultierenden Problemstellungen

lösen. Dieser "High-Throughput-Reaktor" sollte im Rahmen seiner Auslegung universal in unserer Arbeitsgruppe einsetzbar sein und die Entwicklung auf Seiten der Gasphasen-Reaktortechnologie für das "Stage-II-Screening" abschließen.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Hydrierungen in Flüssigphasen.

Für die Untersuchungen zur parallelen Testung von Hydrierkatalysatoren in Flüssigphase wurden zwei Druckautoklaven gebaut. Die beiden Reaktoren mit integriertem Rührwerk weisen folgende Eckdaten auf: Die erste Generation hat eine Kapazität von 25 Proben mit jeweils 6 ml nutzbaren Lösungsvolumina bei 50 bar Reaktionsdruck und 100 °C. Die verbesserte zweite Generation, die momentan auf 120 bar Reaktionsdruck bei 200 °C limitiert ist, hat eine Kapazität von 29 Proben mit jeweils 11 ml nutzbaren Lösungsvolumina.

Als problematisch bei der ersten Generation erwiesen sich die Stofftransportlimitierung und die Kreuzkontamination. Um Stofftransportlimitierung zu vermeiden, war man auf eine Einwaage von 15 mg Katalysator beschränkt. Eine Erhöhung der Katalysatoreinwaage war nur durch höhere Rührgeschwindigkeiten und größeren Scherwinkeln der Rührer möglich. Höhere Rührgeschwindigkeiten und Scherwinkel der Rührer führten zu einem stärkerem Einfluß der Diffusion von Produkten und Edukt in der Gasphase, also zu einer größeren Kreuzkontamination. Die verwendete Konfiguration stellte den besten Kompromiß zwischen den Störungen durch Stofftransportlimitierung und Kreuzkontamination dar. Eine Vermeidung der Kreuzkontamination durch Beseitigung der gemeinsamen Gasphase ist technisch in diesem System nicht möglich, weshalb ein neuer Reaktor konstruiert wurde.

Obwohl der neue 29fache Reaktor im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend getestet wurde, zeigte sich bis zu diesem Zeitpunkt, daß eine Reihe der Probleme und Limitierungen des Vorgängermodells bereits gelöst sind. Die inhomogene Suspendierung des Katalysators in der Flüssigphase konnte noch nicht ausreichend beseitigt werden, da zu hohe Rührgeschwindigkeiten und nicht optimierte Rührergeometrien verwendet wurden. Die Grenzen der Stofftransportlimitierung müssen nach den Optimierungen der Rührgeschwindigkeiten und der Rührergeometrie erneut untersucht und die homogene Verteilung des Katalysators sichergestellt werden. Das Problem der Kreuzkontaminiation wurde durch Verwendung von

29 Magnetventilen vermieden. Der Reaktor besitzt 29 abgeschlossene Reaktionsräume, die an eine gemeinsame Gasversorgung angeschlossen sind. Für dieses System ist auch die Möglichkeit vorgesehen, sequentiell online die Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung des Gasverbrauchs zu verfolgen.

Durch die Verwendung des Pipettierroboters wurde die Aufarbeitung der Proben erleichtert und ein effizienteres Arbeiten sowie ein größerer Probendurchsatz bei der Analyse ermöglicht. Die Kombination des Pipettierroboters mit einer automatischen Einspritzung der Proben in einen Gaschromatographen ging mit einer Steigerung des Probendurchsatzes einher. Es wurden viele Schritte automatisiert und der manuelle Aufwand verringert.

Mit den für die Dreiphasenkatalyse entwickelten Systemen ist eine Erhöhung des Durchsatzes von katalytischen Tests um den Faktor von etwa 25 möglich, ohne daß die Datenqualität wesentlich leidet. Insbesondere die zweite Generation liefert Daten in gleicher Qualität wie ein Einzelautoklav.

Es ist somit gelungen, mit parallelen Verfahren Katalysatoren herzustellen. Für drei verschiedene Testreaktionen, die heterogen katalysierte Gasphasen-Oxidation von Kohlenmonoxid und von Methan sowie die katalytische Hydrierung von Crotonaldehyd in flüssiger Phase, konnten Methoden zur parallelisierten Testung entwickelt und erprobt werden. Der Parallelisierungsgrad der Gasphasenreaktoren lag bei 16 und 49, für Dreiphasenreaktoren bei 25 und 29. Für alle Reaktoren wurde die Qualität der Daten umfassend geprüft. Es konnte gezeigt werden, daß in allen Reaktoren belastbare katalytische Daten erhalten wurden, wobei die letzten Generationen der Reaktoren jeweils die beste Datenqualität ermöglichen.

A Anhang Abbildungsverzeichnis

Abbildung

2 Stand der Forschung

2-1 Allgemeines Reaktionsschema der Crotonaldehyd-Hydrierung in Methanol**.** 17

3 Untersuchungsmethoden

3-1 Aufbau der Katalyseapparatur, a) 1 Zufuhr CO, 2 Zufuhr synthetische Luft, 3 Massendurchflußregler, 4 Absperrhähne, 5 Festbettreaktor mit Rohrofen, 6 CO_2-Analytik, 7 CO-Analytik, 8 Abgasleitung und b) Reaktorskizze. 27
3-2 Schematischer Aufbau des konventionellen Katalyseteststandes für die Methan-Oxidation. 29

4 Katalysatorpräparation

4-1 a) Fotografie der Präparationsplatte und b) Fotografie des Dispensersystems für einfache Tränkimprägnierungen ohne Mischung der Aktivkomponenten mit 14 Vorratslösungen und sechs Präparationsplatten für insgesamt 96 Katalysatoren. 32
4-2 a) Fotografie des modifizierten Systems mit integriertem Schüttler, größerer Kapillare und Filtriereinheit. b) Detaillierte Fotographie der Filtriereinheit. 34
4-3 Fotografie der verwendeten Meßlöffel. 38
4-4 Reproduzierbarkeit der Synthese durch Tränkimprägnierung, Katalysator: 2 % Cu/Al_2O_3, Messung im Parallelreaktor, Reaktoraufnahmen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Reaktoraufnahme 26 ist mit Trägermaterial bestückt, 1,5 Vol % CH_4, 6 Vol % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 41
4-5 Vergleich der Ergebnisse der automatisierten und konventionellen, manuellen Präparationen. a): Aktivität von cogefällten Au/Co_3O_4 Katalysatoren, Messung bei 25 °C. b): Aktivität von durch Auffällung hergestellten Au/TiO_2 Katalysatoren, Messung bei 50 °C. 1 Vol % CO in Luft, 20000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 42

5 Entwicklung der Parallelreaktoren

5.1.1 Kohlenmonoxid-Oxidation

5-1 a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor. 46
5-2 a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm. 46
5-3 Seitliche Rißzeichnung des Messinggrundkörpers mit allen Maßen in mm. 47
5-4 Rißzeichnung von Nut und Anpreßring für Graphitdichtung. 48
5-5 Prinzip der Rückdiffusion und der Randgängigkeit. 49
5-6 Plazierung der Einsetzplatte und der Probenhalterung in den Reaktor. 49
5-7 a) Fotografie der Probenhalterung und der Einsetzplatte und b) schematische Zeichnung mit Details. 50
5-8 Gemessene Temperatur des Reaktors und der gefüllten Probenhalterung in Katalysatoraufnahme B3 und D1. 52
5-9 Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors. 54
5-10 Paralleler Test von 16 identischen Pt/TiO_2 Katalysatoren, Umsatz [%] an CO_2. 55
5-11 Temperatur-Umsatzkurve eines 1 % Pt/TiO_2 Katalysators, Umsatz [%] CO zu CO_2 (gemessen in der konventionellen Apparatur, 200 ml min^{-1}, 1 Vol % CO in synthetischer Luft, 600 mg Probe). 56

5-12 Reproduktion der katalytischen Tests zur CO-Oxidation an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors. Katalysator: 1 % Pt/TiO_2, 1 Vol % CO in Luft, 70 °C, 20000 $ml \cdot h^{-1}g^{-1}_{(Katalysator)}$. 57

5-13 Paralleler Test von Au/Co_3O_4 Katalysatoren. Die beiden vorderen Reihen: Katalysatoren, die nach dem Calcinieren nicht gewaschen worden waren. Die hinteren Reihen: gewaschene Katalysatoren. Au-Gehalt von links nach rechts und von vorne nach hinten für die zwei Katalysatorsätze: 0,4 Gew %, 1,0 Gew %, 1,6 Gew %, 3,4 Gew %, 6,4 Gew %, 9,8 Gew %, 12,3 Gew %, 26,0 Gew %, $T_{Reaktor}$ = 25 °C (a), 70 °C (b), 125 °C (c), 180 °C (d). 58

5-14 Vergleich der Temperatur-Umsatzkurven für Parallelreaktor und konventioneller Reaktor in der CO-Oxidation an drei unterschiedlichen Katalysatoren. 59

5.1.2 Weitere Parallelreaktoren für verschiedene Reaktionen

5-15 a) Fotografie des Reaktorgrundkörpers und b) Blick in den Reaktor. 61

5-16 Schemata des Reaktorgrundkörpers mit Bemaßung in mm. 62

5-17 a) Schemazeichung des Reaktorgrundkörpers mit Bemaßung in mm von oben und b) Rißzeichnung des zusammengesetzten Reaktors (Reaktorgrundkörper, Katalysatorpatronen, Einsetzplatte und Deckel). 63

5-18 Detailzeichnung des modifizierten Dichtungskonzepts. 64

5.1.3 Methan-Oxidation

5-19 a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor mit Reaktorgrundkörper, Einsetzplatte, Reaktordeckel und zwei Katalysatorpatronen. Im Vordergrund ein 1-DM-Stück als Größenvergleich. 65

5-20 a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm. 65

5-21 Seitliche Rißzeichnungen des Reaktorgrundkörpers mit allen Maßen in mm bestehend aus den vier Teilen A-D. 67

5-22 Schematische Zeichnung der Einsetzplatte und Bemaßung in mm. 68

5-23 Schemazeichnung mit Bemaßung der Katalysatorpatrone. 69

5-24 Fotografie a) von unten und b) von der Seite des Reaktorgrundkörpers. Mit grünen Pfeilen markierte Ein- bzw. Ausgänge der Heizleiter (A=Aussen zwischen Teil C-D, M=Mitte zwischen Teil B-C, I =Innen zwischen Teil A-B) Rote Pfeile markieren die drei Thermoelemente. W markiert die freigelegten Führungen für den äußeren Heizleiter. 71

5-25 Fotografie der Kapillarverbindung vom Reaktor zum Multiportventil. a) 18 von 49 Positionen verbunden, b) Details von Glühfarben und Anlauffarben 73

5-26 Bilderserie des selbstkonstruierten Multiportventils mit Details des Zusammenbaus. Ganz links ein Blick von oben in das Ventil. Links ein Detail des Drehkörpers und des Abnehmers. Rechts beim Zusammenstecken. Ganz rechts fertig montiertes Multiportventil. 76

5-27 Schematische Aufsicht auf das Multiportventil. Blick auf die 50 Anschlußbohrungen und Prinzip der Numerierung der Anschlüsse passend zum Reaktor. 77

5-28 Fotografie des Drehkörpers. 1 Abnehmer mit Teflondichtung, 2 Sitz des Deckelkragens, 3 Gassammelrille, 4 Gasablässe, 5 Teflondichtung und Teil der Welle. 78

5-29 Seitliche Schemazeichung des Multiportventils. A konischer Drehkörper aus *TECA PEEK*. B Federn und Kugeln zum Fixieren des Drehkörpers, C Welle verbunden mit Drehkörper und Schrittmotor mit Getriebe. 79

5-30 Schematische Zeichnung der Säulenschaltung der Gaschromatographen. 81

5-31 Temperaturverteilung im Reaktor im Neuzustand bei der damaligen Maximalreaktortemperatur von 450 °C. 86

5-32	Vergleich der Ergebnisse dreier katalytischer Testreihen von gleichen Katalysatoren unter Variierung der Solltemperatur des inneren Heizleiters bei konstanten Solltemperaturen der anderen beiden Heizleiter von 450 °C. Im Diagramm liegen die drei Balken hintereinander. Der Reaktor ist isoliert. Cu/Al_2O_3, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.	87
5-33	a) Fotografie des eingekapselten Reaktors mit Isolierung, b) Stützmantel zum Schutz der Kapillarverbindungen, dieser wird am Reaktor und Multiportventil befestigt, c) zusätzlicher Heizmantel mit größerem Durchmesser und Messingdistanzscheiben. In der unteren Abbildung sind die Heizleiter durch Biegen vom Reaktorgrundkörper entfernt worden.	89
5-34	Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 450 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.	90
5-35	Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 450 °C.	90
5-36	Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 350 °C. ⊘ ist mit einer Katalysatorpatrone versehene Katalysatoraufnahme, in der eine Temperaturmessung nicht möglich war.	91
5-37	Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 350 °C.	92
5-38	Temperaturverteilung im Reaktor bei der eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.	92
5-39	Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Solltemperatur von 500 °C.	93
5-40	Temperaturverteilung im Reaktor bei der eingestellten Maximalreaktortemperatur von 550 °C. ⊘ sind mit Katalysatorpatronen versehene Katalysatoraufnahmen, in denen eine Temperaturmessung nicht möglich war.	94
5-41	Verteilung der Häufigkeit der gemessenen Temperatur in den Katalysatoraufnahmen bei einer eingestellten Solltemperatur von 550 °C.	94
5-42	Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors. Eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 15 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.	97
5-43	Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit teilweise oder vollständig blockierten Kapillaren. Eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme.	98
5-44	Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3-Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5% CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.	99
5-45	Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5% CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.	100
5-46	Paralleler Test von 49 individuell synthetisierten Cu/Al_2O_3-Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Positionen 3, 5, 16, 21, 36 sind teilweise oder vollständig blockierte Kapillaren. Position 26 ist mit Trägermaterial bestückt. 1,5% CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$.	101
5-47	Reproduktion der katalytischen Tests zur Methan-Oxidation an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors.	103
5-48	Austauschmuster für den zweiten Teil der Versuchsreihe zur Überprüfung der thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39.	104

5-49 Katalytischer Test zur thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39, restliche Katalysatoraufnahmen Cu/Al_2O_3 unverändert, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 104

5-50 Katalytischer Test zur thermischen Kopplung benachbarter Katalysatoraufnahmen, ■ Referenzmessung mit 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Bestückung von Pt/TiO_2 Katalysatoren in den Katalysatoraufnahmen 1, 3, 4, 5, 14, 15, 17, 18, 33 bis 39, restliche Katalysatoraufnahmen Cu/Al_2O_3 unverändert, 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, Position 12, 25 und 26 Randgängigkeit. 105

5-51 Katalytischer Test zur Randgängigkeit, ■ Referenzmessung mit Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, ■ Messung von Pt/TiO_2, Position 26 bekannte Randgängigkeit, Umsatz kleiner 80 %. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 550 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 106

5-52 Paralleler Test eines Dreikomponenten-Systems mit Σ 5 Gew % Cu/Mo/W auf zwei unterschiedlichen Trägern (SiO_2, TiO_2), reduziert mit 10 % H_2 in Ar bei 450 °C, 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, 450 °C, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 109

5-53 Prinzip des Syntheseschemas für eine Bibliothek mit 64 Katalysatoren aus den 6 Komponenten zur Darstellung aller 64 möglichen Kombinationen. 110

5-54 Zuordnung der Zusammensetzung der einzelnen Katalysatoren, alle Komponenten haben einen Gehalt von 1 Gew % bezogen auf den Träger Aluminiumoxid, Reihenfolge der Dotierung mit jeweils einem Trockenschritt von 30 min bei 90 °C. 110

5-55 Aktivität in der Methanoxidation unterschiedlicher Katalysatoren. Die Katalysatoren weisen 0 (H1) bis 6 (C8) Aktivkomponenten auf. Der mit * gekennzeichnete Katalysator wurde wahrscheinlich mit einem anderen unbekannten Katalysator vertauscht. 20 % CH_4, 10 % O_2 in Ar, 450 °C, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}g_{(Katalysator)}$. 111

5-56 Paralleler Test von verschiedenen heterogenisierten Kolloid-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägermaterialien, 1,5% CH_4, 6% O_2 in Ar. 112

5-57 Vergleich von parallelem Reaktor und konventionellem Festbettreaktor für zwei verschiedene Katalysatoren (▲) 2,5 Gew % Pt/TiO_2, (◆) 2,0 Gew % Cu/Al_2O_3, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. Pt-System: 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, Cu-System: 1,5% CH_4, 6,0% O_2 in Ar, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Im konventionellen Test wurde N_2 anstelle von Ar als Inertgasanteil benutzt. Paralleler Test rote Linie, konventioneller Test schwarze Linie. 113

5-58 Zünd-Lösch-Instabilität an einem 2,5 % Pt/TiO_2-Katalysator, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. (■) Zündkruve und (◆) Löschkurve. 20% CH_4, 10% O_2 in Ar, SV=9000 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 114

5.1.3 Hochdruckreaktor für die Methanol-Synthese

5-59 a) Schemazeichnung und b) fertiger Reaktor. 117

5-60 a) Blick von oben in den Testreaktor und b) Rißzeichnung mit Bemaßung in mm. 118

5-61 Seitliche Rißzeichnungen des Reaktorgrundkörpers mit allen Maßen in mm bestehend aus den vier Teilen A-D. Aussparungen für die Heizleiter sind nur in Teil C eingezeichnet. 119

5-62 a) Fotografie der Teile A-C und b) Fotografie des Reaktors im zusammengesetzten Zustand. Der Reaktor ist über Kapillaren mit dem Multiportventil verbunden. Die schwarzen Stellen (zusätzlich mit Pfeil hervorgehoben) sind Schweißnähte. 120

5-63 Schematische Zeichnung des Reaktordeckels mit Bemaßung in mm. 121

5-64 Schematische Zeichnung der Einsetzplatte und Bemaßung in mm vor der Modifizierung bedingt durch die Schweißnähte. 122

5-65 Fotografie der Unterseite der Einsatzplatte nach der Modifizierung. Sichtbar sind die zwei Nuten, die die hervorstehenden Schweißnähte ausgleichen, damit die Einsetzplatte eben eingebracht werden kann. 122

5-66 a) Fotografie des zerlegten Multiportventils und b) eine seitliche Schemazeichnung im zusammengesetzten Zustand sowie Einzelzeichnungen der Bauteile. A Ventilkörper, B Drehkörper mit Abnehmer bestehend aus Tefloneinsatz (1), Feder (2) verbunden mit Welle und Verbindungsstück zum Ventilkörper (A), C axiale Nadellager, D Nadellager, E Wellendichtungen, F Ventilunterkörper, G Gegenlager, H Befestigungsring. 125

5-67 Detailzeichnung der Dichtung des Abnehmers gegen die entsprechende Öffnung im Ventilkörper. Die Feder (2) drückt den Tefloneinsatz (1) gegen die Wand des Ventilkörpers. 126

5-68 Detailzeichnung der Wellendichtung. 127

5-69 Relative Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors ohne Katalysatorpatronen. Die eingestellte Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme. 129

5-70 Häufigkeiten der relativen Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors ohne Katalysatorpatronen. Die angenommene Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$ entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme. 130

5-71 Relative Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit gefüllten Katalysatorpatronen (0,1 g Cu/Al_2O_3). Katalysatoraufnahme 1 gefüllt mit 0,1 g Al_2O_3. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C. Raumgeschwindigkeit SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$, entspricht 19,2 ml min^{-1} pro Katalysatoraufnahme. 131

5-72 Häufigkeiten der relativen Strömungsgeschwindigkeiten an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors mit gefüllten Katalysatorpatronen. 132

5-73 Temperaturverteilung im Reaktor bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C. 133

5-74 Häufigkeiten der Temperaturen an den einzelnen Katalysatoraufnahmen des Reaktors bei einer eingestellten Reaktortemperatur von 500 °C. 134

5-75 Paralleler Test von 49 Cu/Al_2O_3 Katalysatoren, Umsatz von Methan in [%], Position 37 und 48 zeigen ausgeprägte Randgängigkeit, diese Katalysatoraufnahmen wurden außer Betracht gelassen. Position 1 mit Trägermaterial, Leeraktivität. 1,5 % CH_4, 6 % O_2 in Ar, 500 °C, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. 135

5-76 Prinzip des Einsatzes von einem O-Ring, der um die Katalysatorpatrone gelegt wird, um die Randgängigkeit und Querdiffusion zu unterdrücken. 136

5-77 Vergleich von parallelem und konventionellem Festbettreaktor für 2 Gew % Cu/Al_2O_3-Katalysator, Umsatz als Funktion der Reaktortemperatur. 1,5 % CH_4, 6,0 % O_2 in Ar, SV=12500 ml h^{-1} $g^{-1}_{(Katalysator)}$. Im konventionellen Test wurde Stickstoff anstelle von Argon als Inertgasanteil benutzt. □ Paralleler Test des Vorgängermodells (Kapitel 5.1.1.9), ■ Paralleler Test mit neuer Dichtung, ■ Paralleler Test mit "normaler" Dichtung, (▲) konventioneller Test. 138

5.2.1 25facher Rührautoklav

5-78 Fotografie des Reaktorgrundkörpers mit 4 Stahleinsätzen und des Reaktordeckels mit Rührwerk, Manometer und Motoreinheit. 142

5-79 Seitliche Rißzeichnung des Reaktors mit Maßen. 143

5-80 a) Rißzeichnung des Planetengetriebe und b) Blick von oben auf das demontierte Planetengetriebe. 144

5-81 Schematische Darstellung der Austragung von Reaktionslösung. Mitte: vor und rechts: nach der Modifizierung. 145

5-82 Fotografie eines Details des Planetengetriebes mit korrodierten Zahnrädern (rote Pfeile) und angelaufenen Messingsstellen (blaue Pfeile). 146

5-83 a) Seitlicher Blick auf einen ausgebauten Propellerrührer, A: Änderung der Gaszuführung, B: Scherwinkel der Propeller, C: Katalysatorablagerungen; b) Schemazeichnung der Details der Änderungen der Gaszuführungen, 10 Pf-Münze als Größenvergleich. 147

5-84 Blockieren des Planetengetriebes durch Verkanten der Zahnräder und durch Veränderung der Lage eines Zahnrads ausgelöst. 148

5-85 Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, reduziert mit H_2 bei 350 °C, 25 bar H_2, 1,5 h). 151
5-86 Schematische Darstellung des gemeinsamen Gasraums und der möglichen Kreuzkontamination durch Diffusion zwischen den Aufnahmen. 153

5.2.2 Weiter- und Neuentwicklung des Reaktors für Drei-Phasen-Systeme

5-87 Fotografie des Gesamtreaktoraufbaus mit allen 4 Komponenten. 156
5-88 Reaktor und Schemazeichnung, Bemaßung in mm. 157
5-89 Fotografie und Skizze für die Magnetkupplung des Reaktors der zweiten Generation. 1 Staubschutz, 2 Kugellager, 3 Messinglocke mit Zahnrad, 4 *SWAGELOK*-Einschrauber, 5 Aufschrauber, 6 Kopfstück, 7 Welle mit inneren Magnetpaaren, 8 Gasöffnung, 9 Bodenstück, 10 Nadellager und 11 äußere Magnetpaare. 158
5-90 Detailskizze des Aufschraubers und des Kopfstückes. 160
5-91 Schematische Zeichnung mit Details des Dichtungskonzepts. Der Bereich, der sich unter Reaktionsdruck befindet, ist rot markiert. 161
5-92 Fotografie von a) 3 Reaktionsgefäßen und b) Detail eines Kreuzbalkenrührers aus Teflon und eingeschraubte Reaktionsgefäße. 162
5-93 Fotografie der gemeinsamen Gasverteilung und der Magnetventile. 163
5-94 Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 1,5 h, keine isothermen Bedingungen). 165
5-95 Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Palladium auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 0,5 min). 166
5-96 Umsatz von Crotonaldehyd gegen die Einwaage von Katalysator (5 Gew % Platin auf Aktivkohle, 10 ml Methanol, 1 ml Crotonaldehyd, 25 bar Wasserstoff, Reaktionsdauer 15 min, keine isothermen Bedingungen). 168
5-97 a) Fotografie der Verteilung der reinen Flüssigphase während der Rührung, die Grenzfläche zwischen Gas/Flüssigkeit wird durch die Linie verdeutlicht, b) Fotografie der Verteilung der Flüssigphase und MgO (Splitfraktion, 500 - 1000 µm) und c) Fotografie der Verteilung der Flüssigphase und des MgO (Splitfraktion, 500 - 1000 µm) bei Rührung. 169
5-98 Paralleler Test von 29 identischen Pt/Aktivkohle Katalysatoren, keine isothermen Bedingungen, Zusammensetzung der Reaktionslösung nach dem katalytischen Test laut GC-Analyse. Die mit ★ gekennzeichnete Katalysatoraufnahme 6 wurde ohne Rührer betrieben. 171

B Anhang verwendete Chemikalien

Ammoniak (33%)		*RIEDEL DE HAËN*
Ammoniumbromid		*FLUKA*
Ammoniummetawolframat		*ALDRICH*
Ammoniumparawolframat		*MERCK*
Arsen(V)oxid-hydrat		*ALDRICH*
Bariumnitrat		*FLUKA*
Bismuth(III)chlorid		*ALDRICH*
Blei(II)nitrat		*RIEDEL DE HAËN*
Blei(II)nitrat		*FLUKA*
Blei(II)nitrat		*FLUKA*
Butanol	(> 98 % GC)	*FLUKA*
Butyraldehyd	(> 99 % GC)	*FLUKA*
Calciumnitrat		*FLUKA*
Cer(III)nitrat	(99,5 %)	*ABCR*
Chrom(II)nitrat-Nonahydrat		*FLUKA*
Chrom(III)chlorid		*RIEDEL DE HAËN*
Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat purum	(p.a.)	*FLUKA*
Crotonaldehyd (cis + trans)	(≧ 99.5 % GC)	*FLUKA*
Crotylalkohol (cis + trans)	(> ~ 97 % GC)	*FLUKA*
Diethylether	(≧99.8 % GC)	*FLUKA*
Ethanol		*BRENNTAG*
Gold	> 0,999	*HERAEUS*
$HAu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$ (x~3)		*ALFA AESAR*
iso-Propanol	(p. a.)	*RIEDEL DE HAËN*
Kaliumpermanganat		*MERCK*
Kupfer(II)nitra-Hexahydratt		*FLUKA*
Magnesiumnitrat-Hexahydrat		*FLUKA*
Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat		*FLUKA*
Methanol	(p. a.)	*FLUKA*
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$		*ALDRICH*

Natriumbromid		*FLUKA*
Natriumcarbonat puriss.	(p. a.)	*FLUKA*
Natriummolybdat		*ALDRICH*
Nickel(II)nitrat-Hexahydrat		*FLUKA*
Nickelsulfat-Hexahydrat		*RIEDEL DE HAËN*
Rhodium(III)nitrat		*CHEMPUR*
Salpetersäure (53 %)	(> 99 %)	*REININGHAUS-CHEMIE*
Salzsäure (37%)	(> 99 %)	*REININGHAUS-CHEMIE*
Silbernitrat		*FLUKA*
Tellursäure		*FLUKA*
Tetraaminpalladium(II)dichlorid		*ABCR*
Tetraaminpalladium(II)dinitrat		*ABCR*
Tetraaminplatin(II)dichlorid		*FLUKA*
Tetraaminplatin(II)dinitrat		*ABCR / ALDRICH*
Thalium(II)acetat		*FLUKA*
Triphenylantimon		*FLUKA*
Vanadiumoxytriclorid		*ALDRICH*
Vanadiumsulfat-Trihydrat		*ALDRICH*
Zink(II)nitrat-Tetrahydrat		*FLUKA*
Zinn(II)chlorid		*FLUKA*
Zinn(II)chlorid-dihydrat		*FLUKA*
Zinn(II)oxalat		*FLUKA*
Zinn(II)sulfat		*FLUKA*
Zirconylchlorid-Octahydrat		*FLUKA*

Lebenslauf

Name:	Christian Hoffmann
Geburtsdatum:	04.10.1972
Geburtsort:	Frankfurt am Main

Schulbildung

1979 – 1983	Georg-Kerchensteiner-Grundschule, Schwalbach am Taunus
1983 – 1989	Leibniz-Gymnasium, Frankfurt-Höchst
1989 – 1992	Albert-Einstein Schule, Schwalbach am Taunus Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1992 – 09/1992	Grundausbildung AKP Stabsdienst/MKF 852, München
10/1992 – 06/1993	Fernmeldesoldat bei 1./Feldjägerbataillon 740, Mainz

Studium

10/1993 – 08/1998	Studium der Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main
10/1995	Vordiplom Chemie
02/1998 – 08/1998	Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie bei Prof. Dr. F. Schüth: „Entwicklung von Methoden zur parallelisierten Herstellung und Testung von Katalysatoren."
08/1998	Abschluß Diplom-Chemiker

Promotion

seit 09/1998	am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr bei Prof. Dr. F. Schüth: „Entwicklung von Methoden für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren“